Spektroskopie im XUV:

Photoionisation von Krypton und molekularem Stickstoff

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jobst Dieter Brombach
aus Schwerin i. M.

1970

Spektroskopie im XUV:

Photoionisation von Krypton und molekularem Stickstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jobst Dieter Brombach

aus Schwerin i. M.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. H. Lassen

2. Referent: Prof. Dr. E. Matthias

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1970

Tag der Promotion: 14. AUG. 1970

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 5

1. Einleitung 6

2. Vakuumspektrograph 8
2.1 Strahlungsquelle 8
2.2 Disperser 14
2.3 Detektor 16
2.4 Spektrograph 19
2.5 Vakuumanlage 20

3. Emissionsspektren 22
3.1 Linienidentifizierung 22
3.2 Wellenlängenbestimmung 25
3.3 XUV-Spektren hochionisierter Edelgase 27

4. Absorptionskoeffizienten im XUV 32
4.1 Absorptionsmessung 32
4.2 Absorptionskoeffizienten von molekularem Stickstoff 34
4.3 Absorptionskoeffizienten von Krypton 40

5. Analyse der Photoionisationsquerschnitte 46
5.1 Photoionisationsquerschnitte von molekularem Stickstoff ... 47
5.2 Photoionisationsquerschnitte von atomarem Stickstoff 50
5.3 Totale Photoionisationsquerschnitte von Krypton 55
5.4 Partielle Photoionisationsquerschnitte von Krypton 59
5.5 Undulation des Photoionisationskontinuums von mol. Stickst. 65

6. Bindungsenergien der 3d-Elektronen in Krypton 70
6.1 Absorptions-Resonanzen im Vorbereich der $M_{IV,V}$-Kanten 70
6.2 Bindungsenergien der 3d-Elektronen 74

7. Literaturverzeichnis 77

Anhang 83

Anhang I Tab. A1: Emissionslinien von hochionisiertem Krypton im Spektralbereich zwischen 50 und 200 Å.....84

Anhang II Tab. A2: Emissionslinien von hochionisiertem Xenon im Spektralbereich zwischen 80 und 200 Å 87

Anhang III Absorptionsmessung: Fehlerdiskussion 94

Anhang IV Tab. A4: Absorptionskoeffizienten von Stickstoff im Spektralbereich zwischen 50 und 500 Å 102

Anhang V Tab. A5: Absorptionskoeffizienten von Krypton im Spektralbereich zwischen 50 und 350 Å 108

Anhang VI Tab. A6: Absorptionskoeffizienten von Krypton im Spektralbereich zwischen 400 und 520 Å 112

Anhang VII Umrechnungsbeziehungen 113

Zusammenfassung

Ein 1 m-Vakuumspektrograph mit streifender Inzidenz und photographischem Strahlungsnachweis diente der Untersuchung der XUV-Emissionsspektren hochionisierter Edelgase einer kondensierten Kapillarentladung. 300 Krypton- und 675 Xenonlinien des Spektralbereiches zwischen 50 und 200 Å wurden tabelliert, mit Wellenlängengenauigkeiten zwischen ± 0,002 und ± 0,015 Å.
Mit den Edelgasspektren als Untergrund wurden die Absorptionskoeffizienten von Gasen (Krypton und molekularer Stickstoff) im XUV-Bereich bestimmt. Der Spektrographenkessel diente dabei als Gaszelle.
Im Spektralbereich zwischen 150 und 520 Å bestätigen die Messungen für molekularen Stickstoff die Undulation der Absorptionskurve von SAMSON und CAIRNS und widersprechen den Ergebnissen von ASTOIN und GRANIER. Im Bereich zwischen 50 und 150 Å wurden ebenfalls Undulationen im sonst monotonen spektralen Verlauf des totalen Photoionisationsquerschnitts beobachtet. Der Versuch einer Interpretation scheiterte an der Vieldeutigkeit der Erscheinungen.
Die Erörterung der Photoionisation von atomarem Stickstoff zeigte, daß - im Gegensatz zu den Werten von EHLER und WEISSLER - der Verlauf der empirischen Werte von COMES und ELZER für Photonenenergien oberhalb der ^{5}S-Ionisationsgrenze kaum mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (für molekularen Stickstoff) verträglich ist. Letztere implizieren eine Energievariation des atomaren Photoionisationsquerschnitts, die zwischen derjenigen der Dipollängen- und jener der Dipolgeschwindigkeits-Kalkulation durch HENRY liegt und relativ gut mit den Ergebnissen der Einelektronenmodell-Rechnungen ("unrelaxed ionic core" Näherung) durch McGUIRE übereinstimmt.
Entsprechend Vorhersagen partieller Photoionisationsquerschnitte durch MANSON und COOPER ermöglichten die Analyse der totalen Querschnitte von Krypton. Die Lage des "anormalen" Maximums (88 ± 2) eV oberhalb der $M_{IV,V}$-Kante stimmt gut mit den Kalkulationen überein. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Querschnitte von Krypton weichen erheblich von den Angaben der LUKIRSKII-Gruppe ab, sind aber mit einem Meßwert von DERSHEM und SCHEIN (bei der Photonenenergie 277 eV) gut verträglich.
Abschließend wurden die Resonanzen im Absorptionskontinuum des

Vorbereichs der $M_{IV,V}$-Kante diskutiert. Die Absorptionskoeffizienten im Bereich der selektiven Absorption weichen erheblich ab von den Angaben von ZIMKINA, die spektrale Lage der Resonanzen ist im Mittel um 0,06 Å gegenüber den Werten von CODLING und MADDEN verschoben. Die Bindungsenergien der 3d-Elektronen in Krypton wurden neu bestimmt zu (93,769 ± 0,007) und (94,988 ± 0,007) eV.

1. Einleitung

Unter dem XUV(-Bereich) verstehen wir den spektralen Überlappungsbereich von Extremem Ultraviolett und weicher Röntgenstrahlung (etwa 50 - 500 Å). Emissionsspektroskopie wird in dem experimentell relativ schwer zugänglichen Bereich zwischen 50 und 300 Å schon seit 1929 (initiiert durch M. SIEGBAHN), Absorptionsspektroskopie systematisch erst seit 1963 (LUKIRSKII, TOMBOULIAN, MADDEN + CODLING) betrieben. In den letzten Jahren hat sich die Zahl der experimentellen aber auch theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet vervielfacht: parallel zur Entwicklung sowohl der extraterrestrischen Spektroskopie als auch der Plasmadiagnostik einerseits und zu dem Einsatz des Elektronensynchrotrons als Strahlungsquelle (vgl. Go69) andererseits.

Zur Instrumentation der Vakuumspektroskopie liegt eine Monographie von SAMSON (Sa67) vor. Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten mit einem 1m-Vakuumspektrographen mit streifender Inzidenz, der im Kapitel 2 beschrieben wird. Im darauffolgenden Kapitel 3 werden die Emissionsspektren hochionisierter Edelgase im XUV sowie die Prozedur der Wellenlängenermittlung behandelt.

Wesentlichster Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung und Diskussion der Absorptionskoeffizienten von Gasen vor allem im Spektralbereich zwischen 50 und 150 Å. Eine Methodologie der Absorptionsmessungen im Vakuum-UV enthält der Handbuchartikel von WEISSLER (We56). Bei der hier gewählten Methode dient der Spektrographenkessel als Gaszelle. Der photographische Strahlungsnachweis besitzt gegenüber photoelektrischen Methoden den Vorteil hoher spektraler Auflösung und den Nachteil eines nichtlinearen Respons sowie erheblicher Empfindlichkeitsinkonstanz. Als Absorptionsgase wurden für die vorliegende Arbeit Krypton und molekularer Stickstoff gewählt (Kap. 4). Krypton ist interessant wegen

der selektiven Absorption und des "anormalen" Maximums im spektralen Verlauf des Photoionisationsquerschnitts innerhalb des hier erfaßten Bereiches. Eine Analyse des totalen Absorptionsquerschnitts kann anhand einer Reihe theoretischer Vorhersagen der Partialquerschnitte der miteinander konkurrierenden Ionisationskanäle erfolgen (Kap. 5). Zusammenfassende Arbeiten über die Photoionisation atomarer Gase stammen von SAMSON (Sa66), MARR (Ma67) sowie FANO und COOPER (FC68).

Stickstoff ist interessant als ein einfaches homonukleares zweiatomiges Molekül, das eine leicht deutbare Photoionisationskurve erwarten läßt. Die Diskussion im Kap. 5 zeigt jedoch die Vieldeutigkeit des hier gemessenen t o t a l e n Absorptionsquerschnitts. Von theoretischer Seite kommt diesmal keine entscheidende interpretatorische Hilfe, da sich die Theorie der M o l e k ü l photoionisation in ihren Anfängen befindet.

Erst die Analyse der kinetischen Energie der Photoelektronen bzw. die Untersuchung der Häufigkeitsverteilungen der Photoionenladungen (kurz: Elektronen- bzw. Ionenspektroskopie) ermöglicht die Bestimmung der relativen Partialquerschnitte. Die Elektronenspektroskopie vor allem hat in den letzten drei Jahren einen großen Aufschwung genommen. Sie ist zur Zeit allerdings noch nicht in der Lage, absolute Werte für die Partialquerschnitte zu liefern. Die in Ionisationskammer- oder (wie hier) in Absorptionstechnik gemessenen totalen Querschnitte stellen daher gegenwärtig die einzigen absoluten Bezugswerte.

Die einzelnen Abschnitte der vorliegenden Arbeit enthalten jeweils einen ausführlichen Kontext. Es sei an dieser Stelle nur noch folgendes vermerkt: Die mittelbaren Resultate der Photoabsorptionsmessungen, die Appearencepotentiale, sind auch das Ergebnis zahlreicher konkurrierender Verfahren, wie der Elektronenstoßexperimente und der Ionenstoßexperimente (besonders: Ladungsaustausch bei Ion-Molekül-Reaktionen) sowie vor allem der Photoelektronenspektroskopie (z.B. ESCA, Augerelektronen-Spektroskopie). Nur in wenigen Fällen, wie bei der Bestimmung der 3d-Elektronen-Bindungsenergien in Krypton (Kap. 6), ist die XUV-Absorptionsspektroskopie allen anderen Methoden überlegen.

2. Vakuumspektrograph

Wesentlicher Bestandteil der eingesetzten Apparatur ist ein Vakuumspektrograph mit streifender Inzidenz. Beschrieben werden im folgenden zunächst die funktionellen Einheiten dieses Spektrographen einschließlich ihrer peripheren Einrichtungen: Strahlungsquelle (Abschnitt 2.1), Disperser (2.2) und Detektor (2.3). Danach werden die Charakteristiken des Spektrographen (2.4) und schließlich die Vakuumanlage (2.5) skizziert.

2.1 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle wurde eine kondensierte Niederdruck-Kapillarentladung mit äußerer Gaszufuhr eingesetzt. Die Strahlungsquelle wurde von ERMISCH und SCHÖNHEIT entwickelt und beschrieben (Er63, ES65). Das Plasma wird durch die stromstarke Entladung eines Stoßkondensators erzeugt. Zwischen den Elektroden der Quelle stabilisieren die Wände einer Keramikkapillare den Bogen der Entladung. Die Beobachtung der Plasmastrahlung erfolgt side on.

Entladekreis

Abb. 1 stellt den elektrischen und elektronischen Teil der Gesamtapparatur schematisch dar, insbesondere den Entladekreis für die Strahlungsquelle. Eine Betriebsbereitschafts-Kontrolle für den Entladekreis steuert die Hochspannungsanlage, die einen Impulskondensator (Bosch, 0,32 µF) auf maximal 7 kV auflädt. Die Entladung des Stoßkondensators über die Strahlungsquelle wird periodisch durch eine Dreielektroden-Funkenstrecke geschaltet, die ihrerseits mit einer Folgefrequenz bis zu 50 Hz getriggert wird (We68). Der Spannungsteiler parallel zur Strahlungsquelle symmetrisiert den Spannungsabfall an der Entladungsstrecke bezüglich Erde. Hochspannungserzeugung und Entladekreis wurden an anderer Stelle ausführlicher beschrieben (We68 S. 4 und 22). Der ohmsche Widerstand der Strahlungsquelle beträgt etwa 300 mΩ, der Widerstand des übrigen Kreises 80 mΩ und der energetische Wirkungsgrad des Entladekreises damit 80 %. Die minimale Induktivität des Entladekreises beträgt 150 nH. Davon entfallen auf den Kondensator 40 nH, auf die Funkenstrecke 20 nH und auf die

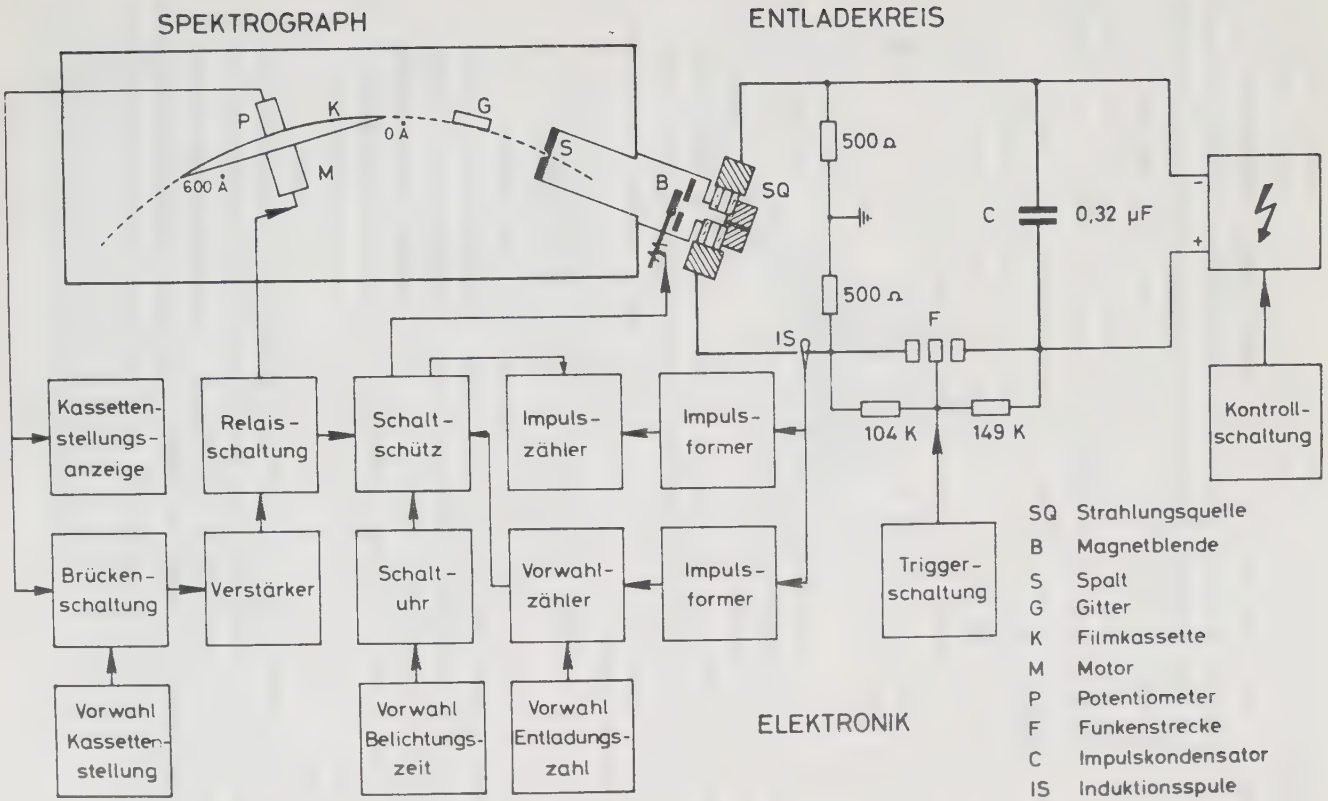

Abb. 1 Spektrograph, Entladekreis, Elektronik (schematisch)

Strahlungsquelle plus Kupferbandzuleitung der Rest.

Entladungsplasma

Herrscht in der Strahlungsquelle ein ausreichender Gasdruck (> 0,03 Torr), so kommt es nach dem statistischen Zündverzug und einer für den Streamermechanismus typischen Aufbauzeit (< 60 ns) zur stark gedämpften oszillierenden Entladung des Stoßkondensators über das Betriebsgas. Die Schwingungsdauer der Entladung beträgt 1,4 µs. Die Spitzenstromstärken liegen bei 8 kA. Der größte Teil der im ionisierten Gas pro Entladung umgesetzen Energie entfällt auf die erste Halbperiode, in deren Verlauf auch die jeweils höchsten Ionisationsstufen auftreten (Sc66). Während des Aufheizens der Elektronen in der Entladung werden alle Ionisationsstufen bis zu einer für die Strahlungsquelle typischen maximalen Stufe durchlaufen (vgl. CS63).
Die S t a n d a r d -Betriebsbedingungen der Strahlungsquelle waren: Kondensatorspannung 5,6 kV, Entladeenergie 5,0 Ws, Entladefolgefrequenz 25 Hz und Entladeleistung 125 W, sowie ein möglichst niedriger Betriebsgasdruck ($\leq$ 0,1 Torr) und die kleinste erreichbare Induktivität des Entladekreises (150 nH). Das Plasma enthält dann im Augenblick der größten Energiedichte (etwa 0,5 µs nach Einsetzen der Entladung) je nach Betriebsgas fast ausschließlich folgende Ionen:

C^{3+}, N^{4+}, O^{5+}, F^{6+}, Ne^{7+}, S^{6+}, Cl^{7+}, A^{8+}, Kr^{10+} bzw. $Xe^{12+(?)}$.

Daneben treten Ionen auf, die dem verdampften Kapillarenmaterial entstammen. Eingesetzt wurden Kapillaren aus Quarz oder Al_2O_3-Keramik (Alsint, Sintox). Der Anteil der vorzugsweise vierfach ionisierten O-, Si- bzw. Al-Atome im Plasma wächst mit zunehmender Kapillarenwandbelastung (Energie pro Fläche), abnehmender Funkendauer (d.h. vor allem: Induktivität) und abnehmendem Betriebsdruck.
Die Intensitätsverteilung der beobachteten Emissionsspektren läßt auf die relative Häufigkeit der Mutterionen im Entladungsplasma schließen. Eine Intensitätsanalyse ergab (unter Zugrundelegung der Korona-Gleichung) den Schätzwert von 20 eV für die maximale Elektronentemperatur kT_e während der ersten Halbperiode der Entladung.

Strahlungsemission

Die Strahlungsemission des Plasmas beruht auf diskreten Übergängen (Linienspektrum). Brems- bzw. Rekombinationskontinua treten wegen der geringen Ionendichten nicht auf. Allerdings sind die beobachteten Spektren stellenweise so dicht, daß sie vom Spektrographen nicht mehr aufgelöst werden und ein Pseudokontinuum bilden (Abb. 2).

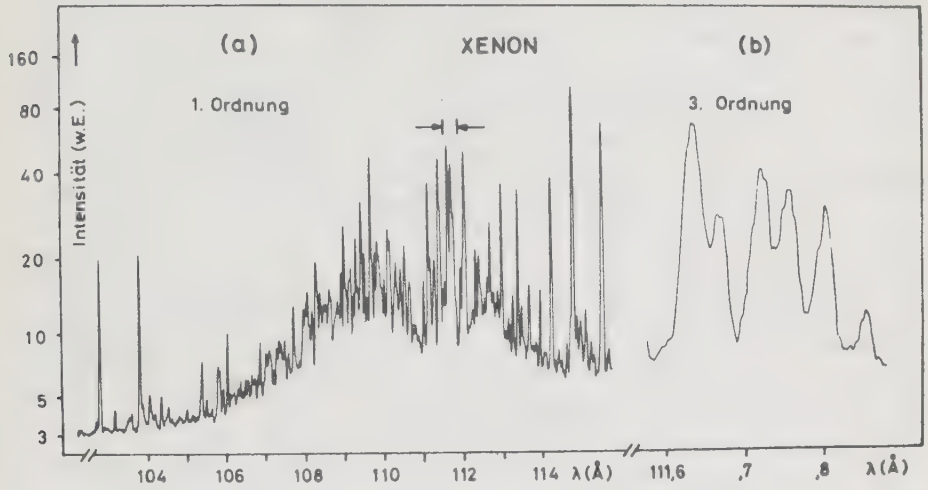

Abb. 2 Photometerkurve des Xenonspektrums zwischen 103 und 115 Å.
(a) Pseudokontinuum oberhalb 106 Å.
(b) Demonstration des instrumentellen Auflösungsvermögens in der 3. Ordnung.

Die Intensität der einzelnen Ionenspektren hängt ab von der Dichte der Mutterionen und damit von den Entladungsparametern. Den starken Einfluß der Induktivität (über die Stromdichte) auf die Intensität der Spektren haben wir an anderer Stelle gezeigt (We68 S. 45). Für jede Ionisationsstufe existiert zudem ein anderer optimaler Betriebsgasdruck, der um so kleiner ist, je höher die Ionisationsstufe (Sc66). Da die Emission in dem hier untersuchten Spektralbereich (vor allem unterhalb 200 Å) auf die hohen Ionisationsstufen zurückzuführen ist, wird bei kleinstmöglichem Druck und kleinstmöglicher parasitärer Induktivität des Entladekreises gearbeitet. Am ergiebigsten ist dann die Emission der Edelgasplasmen (BS67) (s. Abschn. 3.3). Diese wurden daher als Strahlungsquelle für Absorptionsmessungen eingesetzt.

Emissionskonstanz

Für die Absorptionsmessungen ist eine hohe Konstanz der Strahlungsintensität erwünscht. Die Intensität ist jedoch für die verschiedenen Gase und Ionensorten nicht in gleichem Maße konstant. Spektren niedrigerer Ionisationsstufen ändern ihre Intensität i.a. weniger stark mit der Zeit als solche höherer Stufen. Die Intensität der A V-Linien, z.B., schwanken und driften innerhalb von drei Stunden um weniger als 3 % (s. auch Er63). Die Konstanz der Emission wird zunächst bestimmt von jener der Entladungsparameter. Die Entladeenergie und -leistung wird auf etwa 1 % konstant gehalten (Spannung: $<\pm$ 0,5 %, Kapazität: $<\pm$ 0,5 %, Entladefolgefrequenz: $<\pm$ 0,1 %); der Druck in der Strahlungsquelle ist auf $<\pm$ 1 % stabilisiert.
Die Ionendichten im Plasma und die Besetzungszahlen für die angeregten Energieniveaus hängen von der Elektronentemperatur und damit indirekt auch von Induktivität und Widerstand des Entladungsbogens sowie der Geometrie der Plasmahalterung und damit der Abnutzung und Aufweitung der Kapillaren ab.

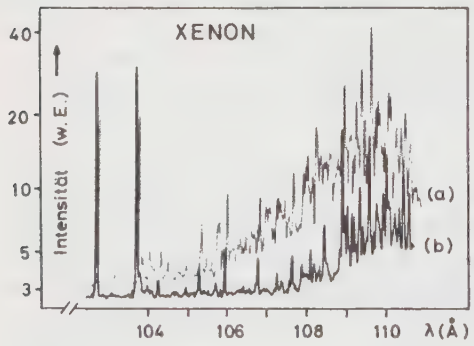

Abb. 3

Zur Konstanz der Strahlungsemission: Photometerkurve des Xenonspektrums nach
(a) 100000
(b) 400000
Entladungen

Abb. 3 zeigt noch einmal das von hochionisiertem Xenon herrührende Pseudokontinuum. Bei Verwendung ungebrauchter Elektroden und einer neuen Alsint-Kapillare (Innendurchmesser 2,8 mm) wurde das Spektrum nach 100000 bzw. 400000 Entladungen bei ununterbrochenem Betrieb der Strahlungsquelle und unveränderten Standard-Entladungsparametern aufgenommen. Während der dazwischenliegenden 2,5 Stunden hat sich die Intensität der meisten Linien auf weniger als die

Hälfte reduziert. Die Ursache für die (stetige) Abnahme der maximalen Elektronentemperatur im Entladungsplasma während des Dauerbetriebs der Strahlungsquelle konnte nicht ermittelt werden. Die Abnahme ist jedoch keinesfalls die Folge der langfristigen Kapillarenabnutzung: nach dem Ausschalten der Strahlungsquelle tritt eine weitgehende Erholung ein und nach insgesamt 8 Millionen Entladungen läßt sich (nach erneuter Inbetriebnahme und Einbrennzeit) das geschilderte Intensitätsverhalten der Entladungen reproduzieren. Auch bei Einsatz von Kapillaren aus Sintox (einem Material auf Aluminiumbasis mit einer Wärmeleitfähigkeit ähnlich der von Stahl) wird zwar die Wandverdampfungsrate herabgesetzt, nicht jedoch die Inkonstanz der Emission.

Der Intensitätsverlust der Emission hochionisierter Atome kommt derjenigen von Ionen niedrigerer Ionisationsstufen zugute: In Abb. 3 gewinnen z.B. die beiden kurzwelligen Xenonlinien eines Spektrums unbekannter aber relativ niedriger Ionisationsstufe während der Betriebszeit an Intensität. Es gibt nun Spektren mittlerer Ionisationsstufe, die relativ konstant sind (d.h. die Intensitätsänderung beträgt während einer Betriebszeit von 2 Stunden weniger als 20 %). Die Entladungsbedingungen wurden daher, wo möglich, für die Absorptionsmessungen so gewählt, daß die jeweils relevanten Teilspektren gerade einer im obigen Sinne mittleren Ionisationsstufe entsprachen. Darüber hinaus wurden die systematischen Intensitätsänderungen durch zeitlich die Absorptionsaufnahmen einbettende Kontrollaufnahmen erfaßt. Die Intensität während der mehrstündigen Absorptions-Aufnahmeserien wurde dann unter der empirisch bestätigten Annahme interpoliert, daß die relative Intensitätsänderung pro Zeiteinheit näherungsweise unabhängig von der Zeit und für die jeweilige Ionisationsstufe typisch ist (vgl. Anhang III).

Der photographische Strahlungsnachweis erforderte (bei dem ununterbrochenen Betrieb der Strahlungsquelle) die exakte Begrenzung einzelner Emissionszeiträume. Der Strahlengang wurde mittels einer für diesen Zweck konstruierten Magnetblende geöffnet bzw. gesperrt. Abb. 1 enthält auch das Blockschaltbild der Blendensteuerung durch eine Schaltuhr bzw. einen elektromagnetischen Vorwahlzähler (Hopt). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Emissionszeiten variiert zwischen 15 Sekunden und 1 Stunde, die Zahl der Entladungen pro Emissionszeitraum zwischen 500 und 100000.

2.2 Disperser

Als Disperser dient ein Konkavgitter.
Zur Verfügung stand ein Siegbahn-Glasgitter (1152 Striche/mm, geteilte Fläche 3 x 1 cm^2). Im folgenden werden die relevanten Charakteristiken des Gitters angegeben.

Krümmungsradius

Der mittlere Krümmungsradius des Konkavgitters wurde mittels eines Foucaultschen Schneidengerätes nach einer von MAKSUTOW (Ma54) angegebenen sehr empfindlichen "Schattenmethode" in der von SCHÄFFER (Sc65) verfeinerten Weise zu R = (994,70 ± 0,02) mm bestimmt. (Bei dieser Untersuchung wurden Flächenfehler des Spiegels festgestellt: die lokalen Abweichungen von der ideal kugelsphärischen Fläche wirken sich als "Verschmierung" des Krümmungsradius aus.)

Reflexionsvermögen

Das Reflexionsvermögen von Glas ist im Spektralbereich unterhalb von 600 Å und für den realisierten Einfallswinkel von 84 Grad demjenigen von Aluminium überlegen, dem von Gold und Titan fast ebenbürtig. LUKIRSKII et al. haben den Reflexionskoeffizienten von F-1 Glas im Spektralbereich zwischen 200 und 20 Å ermittelt (LS63, Lu65). Danach beträgt das Reflexionsvermögen (jeweils für einen Einfallswinkel von 84°) bei 190 Å 72 %, bei 67 Å immer noch 42 %, sinkt dann aber rasch ab auf 14 % bei 45 Å, dem kurzwelligen Abschluß des in vorliegender Arbeit erfaßten Spektralbereiches. In diesen Spektralbereich fällt nur eine Absorptionskante der Gittersubstanz: die $L_{II,III}$-Kante von Silizium bei 123 Å (Be67). Die Absorptionskante und die Kantenfolgestrukturen führen zu einer Feinstruktur auch im spektralen Verlauf des Reflexionskoeffizienten von Glas: dieser sinkt von 0,64 bei 128 Å auf 0,42 bei 115,4 Å, steigt dann wieder auf 0,55 bei 113,5 Å und beträgt danach (bis herunter zu 70 Å) 0,50 ± 10 % (Lu65).

Relative geometrische Intensitätsausbeute

Die Intensität der am Gitter reflektierten Strahlung hängt außer vom Reflexionsvermögen von der geometrischen Struktur der Gitter-

oberfläche ab. Die reflexionswinkelabhängige Intensitätsverteilung wird dabei vor allem durch die räumliche Neigung der Furchenprofile, die Ordnungsmodulation der Intensitäten durch die Struktur der Elementarstrecken des Gitters determiniert.

Obwohl das verwendete Gitter nicht für eine Vorzugsrichtung "geblazt" war, zeigt sich die Intensitätsbevorzugung eines bestimmten Reflexionswinkel-Bereichs, dem bei vorgegebenem Einfallswinkel (84°) ein bestimmter Wellenlängenbereich der spektral zerlegten Strahlung entspricht. Die Intensitäten der Spektrallinien gleicher Wellenlänge aber verschiedener Ordnung stehen daher in einem Verhältnis, das sich systematisch mit der Wellenlänge ändert. Eine komplexe Analyse der Intensitäten der erhaltenen Spektren liefert sowohl die relative geometrische Intensitätsausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abb. 4) als auch die Ordnungsmodulation der Intensitäten: Die Spektrallinien 1., 2., 3., 4., 5. und 6. Ordnung stehen zueinander in dem Intensitätsverhältnis

100 : 85 : 55 : 17 : 13 : 7.

Spektrallinien in 7. Ordnung wurden nicht mehr beobachtet.

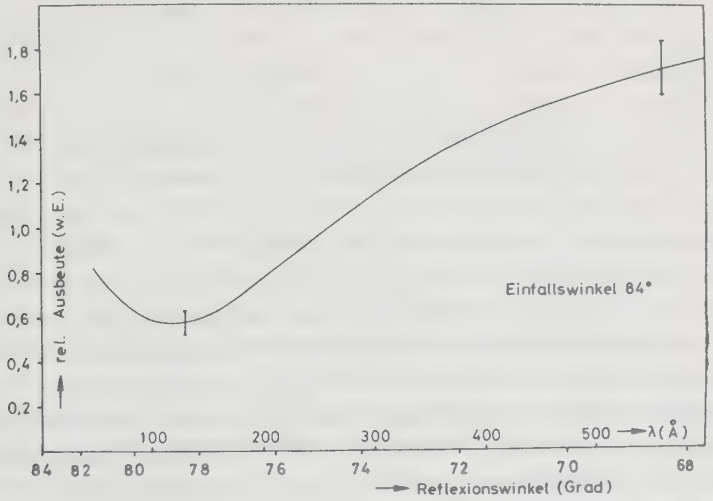

Abb. 4 Relative geometrische Intensitätsausbeute des Siegbahn-Gitters

Ausbeutekurve und Ordnungsmodulation wurden ermittelt unter der vereinfachenden Annahme, daß die oben angegebenen Intensitätsver-

hältnisse für die verschiedenen Ordnungen innerhalb des gesamten untersuchten Spektralbereichs konstant sind (vgl. dagegen MW66). Mögliche Strukturen der Ausbeutekurve (Abb. 4) wurden im Rahmen der angegebenen Fehler geglättet. Die Intensitätsausbeute nimmt innerhalb des erfaßten Spektralbereichs mit der Wellenlänge monoton um den Faktor 3 ab, erreicht bei 120 Å das Minimum und steigt bei weiterer Abnahme der Wellenlänge wieder an. Dieser Verlauf weicht erheblich ab von demjenigen einer vergleichbaren Ausbeutekurve in der Literatur (TB64).

2.3 Detektor

Zum Nachweis der Strahlung wurden gelatinearme photographische Filme eingesetzt, deren Charakteristiken, Halterung und Auswertungsgeräte in diesem Abschnitt angegeben werden.

SWR-, SC5- und SC7-Film

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der SWR-Film (Eastman Kodak, Rochester) und der SC5- bzw. SC7-Film (Kodak-Pathe, Paris) eingesetzt. Laut Datenblatt ist oberhalb von 170 Å die Empfindlichkeit des SC5-Films achtmal größer als diejenige des SWR-Films, die des SC7-Films sogar zehnmal. Für eine Wellenlänge von 173 Å habe ich die relative Empfindlichkeit der drei Filmtypen bestimmt und in Abb. 5 graphisch dargestellt. Danach unterscheiden sich die (mittleren) Schwärzungsgradienten $\bar{G}$ der drei Emulsionen erheblich, und es ergibt sich $\bar{G}^{1,3}_{0,3} = 1,0$ für den SWR-Film und $\bar{G}^{1,5}_{0,5} = 2,2$ bzw. 1,4 für den SC5- bzw. SC7-Film. (Bei kürzeren Wellenlängen innerhalb des bis 48 Å herab untersuchten Spektralbereiches verlaufen die Schwärzungskurven generell flacher!) Bezogen auf mittlere Schwärzungen (S = 1,0) ist die Empfindlichkeit der C-Typ-Filme etwa gleich groß und jeweils achtmal größer als die des SWR-Films. Die C-Typ-Filme wurden nach Vorschrift des Datenblattes, der SWR-Film in Agfa Rodinal (1 : 50, 6 min, 20,0 °C) entwickelt.
Die höhere Empfindlichkeit der C-Typ-Filme geht auf Kosten der Feinkörnigkeit und damit des Auflösungsvermögens und der Empfindlichkeitskonstanz: Die mittleren lokalen Schwärzungsschwankungen bei S = 1,0 betrugen (unter den Standard-Photometrierbedingungen dieser Arbeit) beim SWR-Film etwa 0,02, beim SC7-Film dagegen mehr

als 0,10. Daher konnten weder der SC5- noch der SC7-Film zur quantitativen Intensitätsmessung eingesetzt werden.
Die in Abb. 5 angegebene Schwärzungskurve und Sättigungsschwärzung des SWR-Films dient nur dem orientierenden Vergleich. Für verschiedene Emulsionsnummern, aber auch für verschiedene Filmabschnitte der gleichen Filmrolle weichen diese Kurven mehr oder weniger

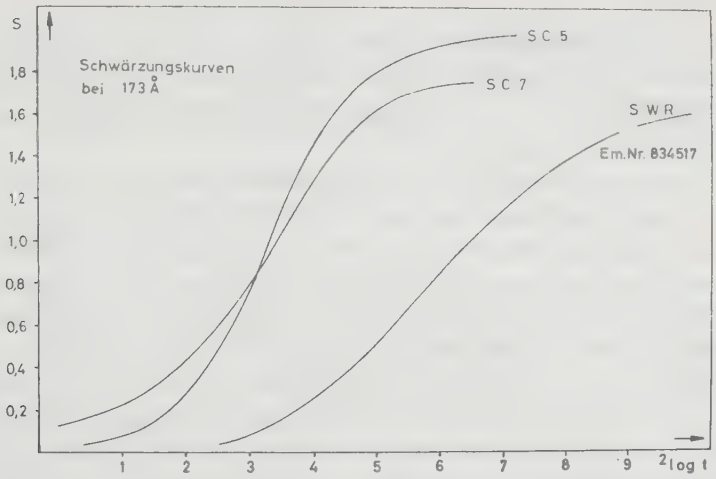

Abb. 5 Schwärzung S als Funktion der Belichtungszeit t (relative Einheiten) für SC5-, SC7- und SWR-Film bei einer Wellenlänge von 173 Å

stark voneinander ab. Bei quantitativen Intensitätsmessungen muß für jede Filmstelle die (wellenlängen- und ortsabhängige) Schwärzungskurve bestimmt werden. Dazu wird die Kassette mit dem Film hinter einer raumfesten Blende in zehn verschiedene Stellungen gebracht und verschieden lange belichtet. Die hierbei angewandte Methode der Belichtungszeit- bzw. Entladungszahl-Variation setzt allerdings die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes voraus. Es kann jedoch angenommen werden, daß der auf dem Zerfall metastabiler Subkeime in der Photoschicht beruhende Schwarzschildeffekt bei Photonenenergien ab etwa 100 eV, d.h. bei Wellenlängen des hier vor allem interessierenden Spektralbereiches um 100 Å, nicht mehr auftritt (Mi47).
Die Empfindlichkeit der Filme nimmt in quantitativ unbekannter

Weise mit der Wellenlänge ab. Diskontinuitäten in dem sonst monotonen spektralen Verlauf der Empfindlichkeit sind evtl. bei den Wellenlängen der Absorptionskanten von Ag und Br (48,3; 65,5; 68,3; 130,2; 176,9; 179,6; 198,0; 221,8 und 454 Å (Be67)) zu erwarten.

Filmkassette

Die 35 mm breiten und bis zu 250 mm langen Filmstreifen müssen innerhalb des Spektrographen mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstel Millimetern in einer Zylindermantelfläche bewegt werden. Dem dient folgende Kassette:
Die rückseitige Zylinderfläche eines massiven Kassettenkörpers hat den halben Krümmungsradius des Konkavgitters. Durch eine Spannvorrichtung wird die Federkraft eines perforierten filmbreiten Gummibandes über eine ebenfalls gelochte, 0,5 mm starke Novotextplatte auf den Film übertragen und dessen Photoschicht auf die Zylinderfläche gedrückt. Der Kassettenkörper ist lamelliert und enthält übereinander zehn horizontale durchgehende Spalte mit einer lichten Höhe von je 1,5 mm. Die Kassette wird nun durch vertikale Verschiebung hinter einer raumfesten Blende so eingestellt, daß jeweils einer der Spalte und damit ein entsprechender Teilstreifen des Films belichtet werden kann. Dazu ist der Kassettenkörper in einen Schlitten eingespannt, der vertikal in den Schienen einer raumfesten Fläche bewegt wird, die wiederum starr mit dem eigentlichen Justiertisch verbunden ist. Der Antrieb erfolgt durch einen Gleichstrom-Kleinstmotor (Siemens DMb2). Ein mit der Drehachse des Motors verbundenes Präzisions-Potentiometer dient der Stellungsanzeige und ist zudem Zweig einer Brückenschaltung. Der andere Zweig entspricht der vorgewählten Kassettenstellung. Die Brückenspannung wird verstärkt und betreibt über eine Relaisschaltung drehrichtungsgerecht den Motor, bis die Ist-Stellung der Kassette mit der Sollstellung übereinstimmt (Abb. 1).

Photometer

Die Schwärzungsmessungen erfolgten mit dem registrierenden Zweistrahl-Mikrodensitometer der Firma Joyce, Loebl & Co. Angaben über die Genauigkeit von Schwärzungsmessungen mit diesem Gerät finden

sich bei PETERS (Pe61). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden etwa 3000 Schwärzungskurven aufgenommen.

Vermessung der Linienabstände

Die Orte der Spektrallinien auf dem Film wurden mit dem Werkzeug-Meßmikroskop 100/50 "digital" der Firma Carl Zeiss, Oberkochen vermessen. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug 3 µm. Die Meßwerte wurden von einem dem Mikroskop angeschlossenen Digitaldrucker (Kienzle) protokolliert und dann zwecks maschineller Weiterverarbeitung (vgl. Abschn. 3.2) per Hand in den Fernschreiber gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden etwa 10000 Spektrallinien vermessen.

2.4 Spektrograph

Eintrittsspalt, Scheitelpunkt des Konkavgitters und photographische Schicht sind auf dem Rowlandkreis angeordnet (Abb. 1). Ein Vakuumkessel mit Spaltkörper, Justiertischen für Gitter und Detektor sowie Pumpenanschlüssen stand zur Verfügung (Gr56, Gr57). Für die Absorptionsuntersuchungen diente der Vakuumkessel als Gaszelle. Die vorgegebene Konstruktion erlaubte als größtmöglichen Einfallswinkel $\varphi = 84^{\circ}$. Bei diesem Winkel erfaßte die Filmkassette den Spektralbereich zwischen 40 und 600 Å. Die Lineardispersion betrug 2,1 Å/mm bei 200 Å. Als Spaltbreite wurde 8 µm gewählt. Die optimale Breite der auszuleuchtenden Gitterfläche lag bei 12 mm. Die instrumentelle Linienbreite betrug dann bei 200 Å etwa 0,04 Å in der 1. Ordnung, das Auflösungsvermögen des Spektrographen also 5000. Die Filmkassette wurde auf maximale Schärfe der Spektrallinien einjustiert. Die Photoschicht liegt dann einige Zehntel Millimeter hinter dem Rowlandkreis, da bei streifender Inzidenz erst dort auf Grund der Abbildungsfehler der kleinste Strahlenbündel-Querschnitt erreicht wird (Ko60). Bei der Bestimmung der wellenlängenabhängigen Absorptionswege wurden diese Abweichungen durch eine empirisch ermittelte Korrekturfunktion berücksichtigt (s. Abschn. 4.1). Die Transmission des Spektrographen ist wellenlängenabhängig mit dem Reflexionsvermögen der Gittersubstanz und mit der Empfindlichkeit der photographischen Emulsion und zudem reflexionswinkelabhängig mit der geometrischen Intensitätsausbeute des Gitter

Da diese Intensitätsverzerrungen für die ausgemessenen Spektren aber von der Größenordnung Eins und zudem nur grob bekannt sind, wurden keine Korrekturen bei den in dieser Arbeit angegebenen (relativen) Linienintensitäten vorgenommen.

2.5 Vakuumanlage

In Abb. 6 ist der vakuumtechnische Teil der Gesamtapparatur schematisch dargestellt, darunter die Gasversorgung der Strahlungsquelle: Das Betriebsgas wird der Strahlungsquelle von außen zugeführt. Gasquelle sind die Druckflaschen mit den jeweils eingesetzten Gasen (Edelgase, O_2, N_2, CCl_2F_2, SF_6). Das druckreduzierte Gas gelangt über ein Magnetventil in ein Vorratsgefäß, dessen Druck über einen Regelkreis bei einem beliebigen Wert unterhalb von 760 Torr konstant gehalten wird. Das Magnetventil dient dabei als Stellglied (Fu69). Über eine Kühlfalle gelangt das Gas dann in den (kapillarenaxialen) Entladungsraum der Strahlungsquelle. Es herrscht hier ein Druck von etwa 0,1 Torr bei etwa 200 Torr Vorratsdruck und der vorgegebenen Saugleistung einer Öldiffusionspumpe (Leybold DO 101), die auspuffseitig an das zentrale Vorvakuumsystem angeschlossen ist.

Die Evakuierung des Kessels erfolgte mit einer Öldiffusionspumpe (Leybold OT 400). Es wurde ein Endvakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erreicht. Bei Absorptionsuntersuchungen diente der Kessel als Absorptionsraum. Der Eintrittsspalt des Spektrographen trennt den Kessel vakuumtechnisch ausreichend von der Strahlungsquelle: Bei den zum Betrieb der Strahlungsquelle notwendigen kapillarenaxialen Drucken von 10^{-1} Torr herrscht am Spalt nur noch ein Druck von 10^{-3} Torr. Die partielle Undichtigkeit des Spaltes in Richtung Kessel ist dann kleiner als 10^{-5} Torr l/s. Die Drucke der Absorptionsgase im Kessel lagen zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ und 3 Torr; die Verunreinigungen des Strahlungsquellengases betrug dann auch im ungünstigsten Falle weniger als 0,5 %.
Die Undichtigkeit der Gesamtapparatur lag bei $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ Torr l/s, die Gasabgabe des Spektrographen während der Absorptionsmessungen bei einigen 10^{-5} Torr l/s. Um trotz des Fremdgaszuflusses von insgesamt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr l/s die Verunreinigung des Absorptionsgases während mehrerer Stunden kleiner als 0,5 % zu halten, erfolgten die Messungen bei strömendem Absorptionsgas. Die notwendigen Gasströme

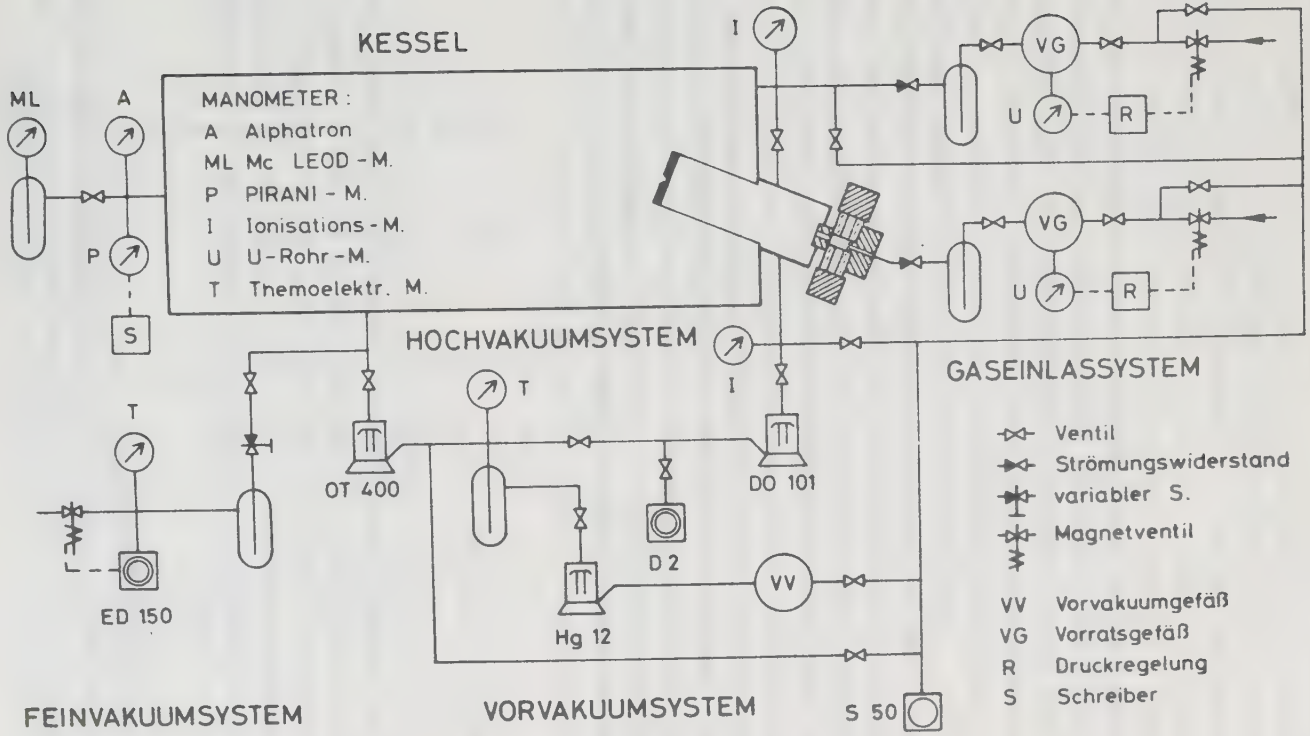

Abb. 6 Vakuumanlage (schematisch)

der Größenordnung 10^{-1} Torr l/s wurden mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Edwards ED 150) erzeugt, in deren Ansaugleitung sich zur Einstellung der gewünschten Kesseldrucke ein variabler Strömungswiderstand befand. Der besonders niedrige Partialdampfdruck des verwendeten Pumpenöls (Bell & Howell Duo Seal Pump Oil) lag unterhalb 10^{-4} Torr; zwischen Kessel und Pumpe befand sich zudem eine Kühlfalle. Als Absorptionsgase wurden Krypton (Linde, Reinheitsgrad 99,9 %) und Stickstoff (Linde, Reinheitsgrad 99,9 %) eingesetzt. Das Gaseinlaßsystem gleicht dem für die Strahlungsquelle. Der Druck im Vorratsgefäß wurde auf Werten zwischen 60 und 300 Torr konstant gehalten. Beim Einsatz von Krypton (oder Xenon) als Absorptions- (bzw. Strahlungsquellen-) Gas mußten die Wasserdampf-Ausfrierfallen der Zuleitungen zwecks Vermeidung der Edelgas-Kondensation mit Trockeneis anstelle flüssiger Luft beschickt werden.
Die (intermittierende) Messung der Absorptionsgas-Drucke erfolgte mittels eines McLeodschen Manometers mit erweitertem Meßbereich. Eine justierbare Spiegelskala ermöglichte eine parallaxefreie Ablesung auf $\pm$ 0,1 mm. Der zufällige Druckmeßfehler betrug dann weniger als 0,5 %, während die absolute Meßgenauigkeit durch die Unsicherheit des Kompressionsverhältnisses auf etwa 1 % festgelegt ist.
Ein Wärmeleitungsmanometer nach Pirani (Heraeus Autovac) mit angeschlossenem Kompensationsschreiber ermöglichte daneben die kontinuierliche Kontrolle von Druckverlauf und -konstanz.

3. Emissionsspektren

Die in Abschnitt 2.1 beschriebene Kapillarentladung emittiert die Strahlung hochionisierter Atome. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Spektrallinienidentifizierung behandelt, soweit sie in Zusammenhang stehen mit der Verwendung der Strahlung bei den Photoabsorptions-Untersuchungen. Eine weitergehende Linienklassifizierung (Termsysteme, Ionisierungsenergien) ist nicht Bestandteil dieser Arbeit.

3.1 Linienidentifizierung

Je nach Betriebsgas lieferte die Strahlungsquelle folgende Atomspektren:

He II
N III-V, O III-VI, F III-VII, Ne III-VIII
S IV-VII, Cl IV-VIII, A IV-IX
Kr IV-XII
Xe IV-XIV(?).

Es wurden zahlreiche bisher unveröffentlichte Linien gefunden. Ihre Wellenlängen wurden vorzugsweise in höherer Ordnung nach der Koinzidenzmethode unter Verwendung möglichst vieler bekannter Spektrallinien als Wellenlängen-Standards ermittelt (s. Abschn. 3.2). Die Probleme bei der Identifizierung dieser Hilfslinien seien am Beispiel der Edelgasspektren angedeutet:
Die Spektren A IV-VIII sind recht gut bekannt (PP41). Trotzdem wurden im Spektralbereich zwischen 50 und 500 Å etwa 150 neue Linien ausgemessen. Eine Reihe der intensivsten bekannten Linien traten allerdings an den angegebenen Spektralstellen nicht auf. Dagegen erwiesen sich andere Spektrallinien als die vermißten: Die Variation der Betriebsparameter der Strahlungsquelle ermöglichte die Bestimmung der Ionisationsstufe dieser Linien, die semiempirischen Gesetzmäßigkeiten isoelektronischer Spektren ihre Klassifizierung. Abb. 7 zeigt das Argonspektrum zwischen 146 und 153 Å. An den durch Pfeile gekennzeichneten Stellen liegt nach PHILLIPS

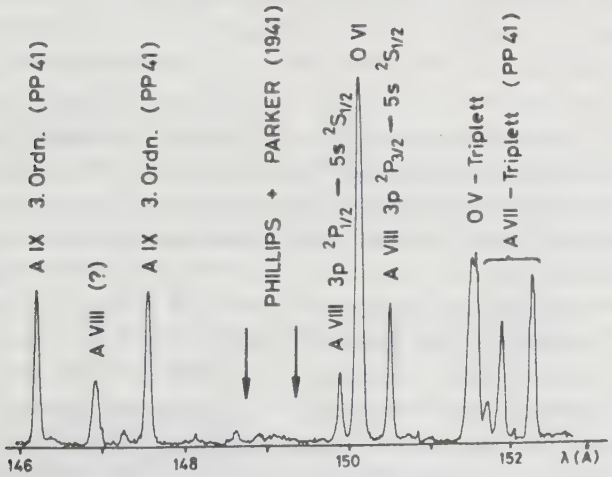

Abb. 7 Argonspektrum zwischen 146 und 153 Å. Die Pfeile kennzeichnen die Lage des Argon-Dubletts nach PARKER und PHILLIPS (FP41)

und PARKER (PP41) das A VIII-Dublett $3p\ ^2P_{1/2,3/2} — 5s\ ^2S_{1/2}$.
In meinen Spektren ließ es sich aber dort nicht nachweisen. Zwei neue Linien bei (150,497 ± 0,005) und (149,882 ± 0,007) Å jedoch wurden als dem A VIII-Spektrum zugehörig identifiziert, und Indizien (Dublettaufspaltung, Intensitätsverhältnis) sprechen dafür, daß es sich hierbei um eben jenes Dublett handelt.
Die für spektroskopische Verhältnisse gewaltige Diskrepanz von 1,2 Å ist um so unverständlicher, als dieselben Autoren (PP41) für Argonlinien in unmittelbarer Nähe Wellenlängen bestimmten, die mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit im Rahmen der Fehlerangaben übereinstimmen. Weder spektrographische Gründe (lokale Dejustierung des Films) noch physikalische (z.B. interionischer Starkeffekt im Plasma der Strahlungsquelle) ließen sich für diese selektive Verschiebung finden.
Eine Verschiebung in umgekehrter Richtung trat offenbar beim zweiten Resonanzübergang in A VII auf. Für den Übergang $3s^2\ ^1S_0 - 3s4p\ ^1P_1$ ergab die Ausmessung eine Wellenlänge von (175,502 ± 0,007) Å anstelle von 176,566 Å (PP41).
Zwischen diesen Extremfällen der Wellenlängendiskrepanz und der Werteübereinstimmung im Rahmen der angegebenen Fehler gibt es verschiedene Grade minderer Abweichung. Derartige Wellenlängenunterschiede erschweren eine Zuordnung zwischen beobachteten Spektrallinien und in der Literatur bereits klassifizierten Linien um so mehr, je stärker auch die Angaben für die relativen Intensitäten voneinander abweichen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission des Spektrographen und die nichtaufgelöste Überlagerung von Spektren verschiedener Ordnung bedingen Verzerrungen der Intensitätsverteilung innerhalb der mit verschiedenen Spektrographen beobachteten Spektren ein und derselben Strahlungsquelle. Außerdem beeinflußt die Wahl der Entladungsparameter selbst bei Strahlungsquellen gleichen Typs die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen angeregten Zustände eines Ions offenbar in unterschiedlichem Maße. Besonders groß sind die Intensitätsunterschiede zwischen den von PAUL und POLSTER (PP41a) untersuchten Ne IV-VI Spektren und denjenigen vorliegender Arbeit. So geben jene Autoren für den Ne IV-Übergang vom $2s^22p^2(^1S)3d\ ^2D$-Zustand in den (Dublett-) Grundzustand $2s^22p^3\ ^2D^o$ die zweitgrößte Intensität des Ne IV-Spektrums an, während ich den Übergang nicht beobachten konnte, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit relativ zu an-

deren Ne IV-Übergängen um mindestens zwei Größenordnungen abgenommen haben muß.
Während für Neon- und Argonspektren zahlreiche Literaturlinien existieren, die als Eichlinien hätten verwendet werden können, haben die wenigen bisher publizierten Kryptonwellenlängen eine Genauigkeit, die (bis auf drei Ausnahmen) etwa eine Größenordnung geringer ist, als die für die vorliegende Arbeit erstrebte. Daher wurden vor allem die von EDLÉN (Ed33) mit einem Fehler kleiner als 0,01 Å ausgemessenen Sauerstofflinien als Referenzlinien verwendet. (Das Tabellenwerk von KELLY (Ke59, Ke68) erfaßt alle bekannten vakuumultravioletten Emissionslinien, der Bericht von EDLÉN (Ed63) enthält eine Auswahl der geeignetsten Referenzlinien.)
Die zur Wellenlängenbestimmung verwendeten O III-VI und Al IV-VI -Spektren entstammen dem Kapillarenmaterial der Srahlungsquelle. Allerdings traten sie nur bei Entladungsbedingungen ausreichend in Erscheinung, bei denen auch die untersuchten Edelgasspektren sehr linienreich und intensiv waren, und sie gingen im Xenonspektrum völlig verloren. Deshalb wurden ein linienärmeres Edelgasspektrum niederer Ionisationsstufen und ein Sauerstoffvergleichsspektrum übereinander photographiert. Außerdem wurden Edelgas-Sauerstoff-Gemische spektrographiert. Mit den Sauerstoffwellenlängen wurden zunächst die Wellenlängen der relativ wenigen Spektrallinien der niederionisierten Edelgase bestimmt, die dann als Sekundärstandards Verwendung fanden.

3.2 Wellenlängenbestimmung

Die Wellenlängen werden aus den Filmorten der Spektrallinien bestimmt. Der Ort x_n der Spektrallinie auf einem dem Rowlandkreis anliegenden Film hängt von der Wellenlänge λ_n nicht linear ab, sondern steht zu ihr in der durch folgende Gleichung beschriebenen Beziehung:

$$(1) \qquad \lambda_n = d \left\{ \sin\varphi - \sin\left(\varphi - \frac{a + (x_n - x_o)}{R}\right) \right\}$$

Darin sind:

- d Gitterkonstante
- φ Einfallswinkel
- R Durchmesser des Rowlandkreises
- a Bogen vom Ort des direkten Spaltbildes zum Ort x_o einer Bezugslinie

Aus der variablen Meßgröße x_n läßt sich also die Wellenlänge λ_n ermitteln, sofern (bei bekanntem Krümmungsradius R des Konkavgitters) die Konstanten d, φ, a (und x_o) vorgegeben werden. Diese Konstanten lassen sich bei Kenntnis der Wellenlängen dreier Eichlinien (einschließlich der Bezugslinie bei x_o) auf Grund der Anordnung des Films auf dem Rowlandkreis berechnen (Gr56 S.25).
Nun fällt die Filmfläche aber nur theoretisch mit der Mantelfläche des Rowlandkreises zusammen. Vorallem infolge lokaler Dejustierungen des flexiblen Films (d.h. Schräglage der Linien) ergeben sich für d, φ und a Werte, die nicht mit den wahren geometrischen Größen übereinstimmen. Die relative Verlagerung einer der drei Normierungslinien in bezug auf die anderen um 10µ m bedeutet eine Abweichung der errechneten Werte von den wahren um etwa 3 %. Daher fällt auch der Meßfehler des Mikroskops (s. Abschn. 2.3) und die Filmschrumpfung und -dehnung während der vielstündigen Ausmessung eines Spektrums (trotz der Temperaturregelung und Luftfeuchtigkeitskontrolle im Auswertungsraum) ins Gewicht.
Für 73 Eichlinientripel wurden die Werte d und φ berechnet: Der Mittelwert der Gitterkonstanten ergab sich zu (8590 ± 70) Å. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug 570 Å. Für den Einfallswinkel ergab sich (84,06 ± 0,27) Grad. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug 2,3 Grad! Die tatsächlichen Werte der geometrischen Größen liegen bei 8681 Å bzw. 84,0 Grad.
Die berechneten Konstanten sind also nur Rechengrößen für die Wellenlängenformel und als solche verwendbar nur für kleinere Teilbereiche des Gesamtspektrums. Es wurden pro Spektralaufnahme bis zu 20 Konstanten-Sätze mit sich überlappenden spektralen Gültigkeitsbereichen verwendet. Die Berechnung der verschiedenen Konstantensätze und die Berechnung und geeignete Tabellierung der entsprechenden Wellenlängen von mehr als 10000 Spektrallinien erfolgte mit der elektronischen Rechenanlage Zuse Z23 der Freien Universität Berlin.
Nach Berechnung der Wellenlängen erfolgt die systematische Identifizierung bereits bekannter Spektrallinien. Der Versuch einer maschinellen Identifizierung scheiterte an der Variabilität der zu berücksichtigenden Identifizierungsmerkmale und -kriterien (vgl. Abschn. 3.1). Insbesondere sind die Wellenlängen noch sehr ungenau: Die Rohwellenlängen jedes Konstantensatzes stimmen nur für die drei Eichlinien mit den Referenzwellenlängen überein. Interpo-

lierte Werte weichen bis zu 0,3 Å von den eventuell vorhandenen Bezugswerten ab. Es werden nun die Sätze mit den kleinsten Abweichungen ausgewählt und die systematischen Wellenlängenfehler aller unbekannten Linien unter Verwendung der zuvor identifizierten Referenzlinien individuell korrigiert. Dabei werden insbesondere die höheren Gitterordnungen der zu messenden kurzwelligen Linien mit bekannten langwelligen Linien erster Ordnung verglichen. Die Wellenlängen der neuen Linien wurden z.T. ihrerseits in erster Ordnung als Referenzwerte verwendet. Sind alle Rohwellenlängen korrigiert, werden die systematischen Widersprüche innerhalb der Wellenlängenbeziehungen der sich komplex überlappenden Gitterordnungen über Korrekturkurven ausgeglichen (innere Konsistenz). Die i.a. für mehrere Ordnungen und aus verschiedenen Spektralaufnahmen bestimmten sukzessiv korrigierten Wellenlängen werden schließlich fehlergewichtet und gemittelt. Die "maximalen" Fehler (99,7%-Wahrscheinlichkeit) der Mittelwerte liegen zwischen ±0,002 und ±0,020 Å.

3.3 XUV-Spektren hochionisierter Edelgase

Für die Photoabsorptionsuntersuchungen wurden nur Neon, Argon, Krypton und Xenon als Betriebsgase der Strahlungsquelle eingesetzt. Im folgenden werden daher ausschließlich die XUV-Spektren der Edelgase diskutiert. Nichtordnungssortierte Spektralaufnahmen für den Bereich zwischen 100 und 300 Å haben wir bereits früher vorgelegt (BS67). Wellenlängentabellen für die Argon-, Krypton- und Xenon-Spektren der Strahlungsquelle zwischen 350 und 950 Å enthält die Arbeit von SCHÖNHEIT (Sc66). Abb. 8 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung der Edelgas-Spektren (außer Helium) in dem Wellenlängenbereich zwischen 50 und 600 Å. Die Strahlungsquelle wurde bei Standardbedingungen betrieben.
Es sie betont, daß die hier erreichten maximalen Ionisationsstufen (Ne VIII, A IX, Kr XII) eigentlich "mittlere" Stufen sind und mit anderen Plasmaaggregaten die wasserstoffähnlichen Spektren Ne X und A XVIII erzeugt werden konnten (s. etwa PSH69).

Helium

Helium als Betriebsgas der Strahlungsquelle lieferte nur die ersten vier Glieder der Lymanserie 1s-np (n=1,2 ···) von He II zwischen 303,786 Å und der Seriengrenze bei 227,838 Å. Das unlängst beschrie-

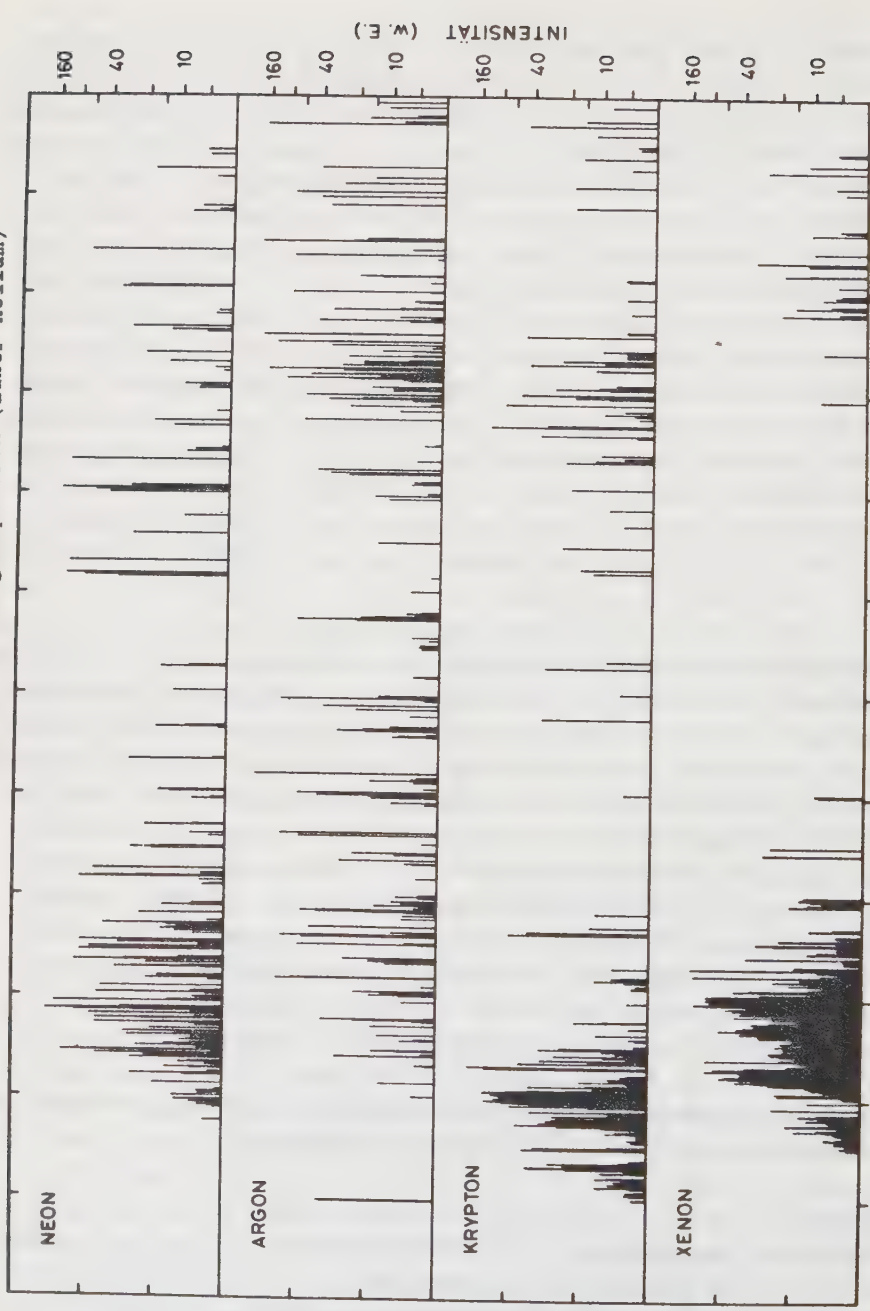

Abb. 8 Intensitätsverteilung der Edelgasspektren (außer Helium)

bene Grenzkontinuum (CS69) trat infolge der relativ niedrigen Entladespannung nicht in Erscheinung.

Neon

Die hier erzeugten Spektren Ne III-VIII sind bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten (vor allem: PP41a, BHH63, FGJP64). Etwa 150 der in diesen Arbeiten publizierten Linien treten auch in meinen Spektren auf, jedoch keine der bekannten bzw. vorausgesagten NeIX-Linien (FI66, PSH69). Dagegen wurden etwa 70 bisher unveröffentlichte Linien zwischen 100 und 200 Å registriert. Auf eine Tabellierung des Neonspektrums, die eine detaillierte Auseinandersetzung mit den schon vorhandenen Wellenlängenangaben bedingt (vgl. Abschn. 3.1), wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Die neubestimmten Wellenlängen wurden jedoch (einschließlich der Fehlerangabe) in die Tabellen A2 bis A4 des Anhangs aufgenommen, soweit die entsprechenden Spektrallinien bei der Photoabsorptionsmessung Verwendung fanden.

Argon

Die Strahlungsquelle liefert die Spektren A III-IX. Die Spektren A V-VIII sind bereits gut bekannt (PP41). Alle 106 publizierten (und klassifizierten) Linien des betrachteten Spektralbereiches finden sich in meinen Spektren wieder, ungeachtet der in Abschnitt 3.1 skizzierten Identifizierungsprobleme. Ebenso konnten alle bisher publizierten A IV-Linien (Bo35, FGS67) beobachtet werden. Bei den Standard-Betriebsbedingungen der Strahlungsquelle war das A III-Spektrum dagegen nur durch seine beiden intensivsten Linien vertreten. Auch die A IV- und A V-Spektren sind stark geschwächt gegenüber jenen bei höherer Induktivität des Entladekreises (vgl. Sc66: 1 µH). Von den A IX-Linien wurden nur die $2p^6$-$2p^5 3s$ Übergänge bei 49,180 und 48,730 Å (PP41) identifiziert. Von den in der neueren Literatur angegebenen A IX- und A X-Spektren (FG63, FGJP64) traten keine Linien auf. Dagegen wurden etwa 150 bisher unveröffentlichte Linien vor allem der Ionisationsstufen A VI (30 Linien), A VII (40) und A VIII (25) identifiziert. Auf eine Tabellierung des Argonspektrums wurde aus den gleichen Gründen wie im Falle des Neonspektrums verzichtet.

Krypton

Die Wellenlängen von 300 Krypton-Linien des Spektralbereiches zwischen 50 und 200 Å wurden zusammen mit ihren maximalen Fehlern (0,002 bis 0,015 Å) und den relativen Intensitäten im Anhang tabelliert (Tab. A1). 21 dieser Linien waren bereits publiziert: Von den 6 Kr IX-Linien liegt ein Multiplett ($3d^{10}$-$3d^{9}4f$) bei 75,45; 76,29 und 76,80 Å (FG64). Der Wellenlängenfehler dieser Literaturwerte beträgt 0,03 Å. Ein extrem intensives Multiplett ($3d^{10}$-$3d^{9}4p$) bei 114,948; 115,741 und 117,710 Å wurde bereits von PAUL (Pa50) angegeben. Die entsprechenden Werte der Tabelle A1 weichen von letzteren Angaben um maximal 0,005 Å ab. Über eine weitere untersuchung des Kr IX-Spektrums liegt mir nur ein Kurzreferat vor (Ki68). Danach wurden Glieder der Rydbergserie $3d^{10}$-$3d^{9}nf$ bei 77,9; 67,0 und 62,2 Å beobachtet. An den angegebenen Stellen treten in meinen Spektren im Umkreis von 1 Å keine derartigen Linien auf. Wahrscheinlich müssen jene Wellenlängenangaben erheblich korrigiert werden, zumal sich bereits diejenigen der verwendeten Kalibrierungslinien von den entsprechenden Werten der Tabelle A1 unterscheiden.
Die Kr X- bis Kr XIII- Linien unterhalb 110 Å konzentrieren sich in kompakten Liniengruppen, die jeweils auf Übergänge von Termen der Konfiguration $3d^{n-1}4p$ in den Grundzustand mit der Konfiguration $3d^{n}$ zurückzuführen sind. Das zeigt der Vergleich mit den isoelektronischen Spektren von Rb, Sr und Y (Ed47, Ed64). Für diesen Spektralbereich wurde bereits die Reproduktion des (unscharfen) Kryptonspektrums einer Pinch-Entladung veröffentlicht (KM65,Ma67). Abb. 9 zeigt die Kr X-Liniengruppe $3d^{9}$-$3d^{8}4p$ bei 100 Å. Fünfzehn der Linien waren schon mit einer Wellenlängengenauigkeit von 0,03 Å ausgemessen (FG64). Die maximalen Fehler der in der 5. Ordnung bestimmten Wellenlängen liegen für die Angaben der Tabelle A1 zwischen 0,002 und 0,005 Å.
Die entsprechende ebenfalls recht intensive Kr XI-Liniengruppe liegt bei 90 Å. Die Kr XII-Linien zwischen 75 und 80 Å sind in meinen Spektren nur sehr intensitätsschwach. Eine beobachtete Liniengruppe zwischen 65 und 70 Å fällt zwar spektral mit der KrXIII -Liniengruppe zusammen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die Kapillarentladung noch intensive Spektren dieser hohen Ionisationsstufe zu erzeugen vermag.
Etwa 50 Kr-Linien wurden zwischen 200 und 600 Å beobachtet, darunter die acht in den untersuchten Spektralbereich fallenden bereits

klassifizierten Kr V-VII Linien zwischen 450 und 586 Å (FJW61).

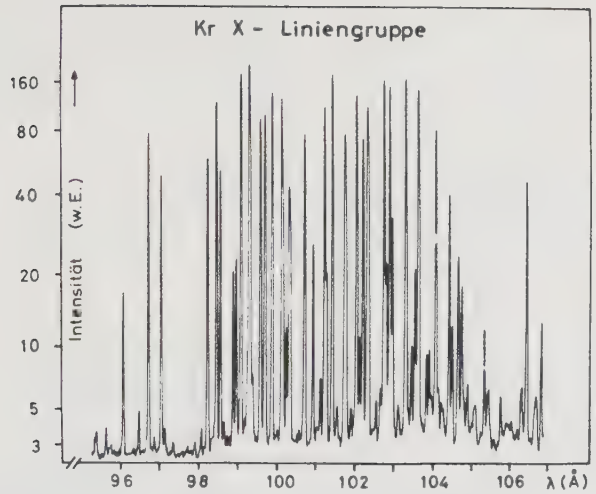

Abb. 9 Kryptonspektrum zwischen 96 und 106 Å: $3d^9$-$3d^8 4p$ Übergänge in Kr X

Xenon

Die Wellenlängen und Intensitäten von 675 Xe-Linien im Spektralbereich zwischen 80 und 200 Å wurden im Anhang tabelliert (Tab.A2). Nur die beiden intensivsten Linien (Xe IX, $4d^{10}$-$4d^9 5p$) bei 161,73 und 165,31 Å sind bereits klassifiziert (FGJP64). Die dort angegebenen Fehler betragen o,o2 Å. Die entsprechenden Wellenlängenangaben der Tabelle A2 lauten 161,744 bzw. 165,319 Å bei einem maximalen Fehler von 0,005 Å. Die Werte sind also miteinander verträglich. Von den nur etwa 30 mit Sicherheit identifizierten Xenonlinien zwischen 200 und 600 Å gehören je zwei zwischen 517 und 565 Å dem Xe VII- und Xe VIII- Spektrum an (FJW61).

Die Komplexität und Unübersichtlichkeit des beobachteten Xenon-Spektrums (vgl. Abb. 2(a)) erschwert eine Klassifizierung der Linien außerordentlich. Bei vielen der im Anhang tabellierten Xenonlinien handelt es sich zudem um nichtaufgelöste Multipletts oder Liniengruppen (vgl. Abb. 2(b)). Eine erfolgversprechende Analyse des Xenon-Spektrums setzt daher den Einsatz größerer Spektrographen voraus.

4. Absorptionskoeffizienten im XUV

In diesem Kapitel werden nach einer Darlegung der Bestimmungsmethode (Abschn. 4.1) die Absorptionskoeffizienten von Krypton und molekularem Stickstoff im XUV-Bereich angegeben und soweit möglich mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen (Abschn. 4.2 und 4.3).

4.1 Absorptionsmessung

Die Intensität I_o eines gerichteten Strahlungsbündels wird beim Durchlaufen der Wegstrecke x in Materie auf die Intensität I reduziert. In dem Absorptionsgesetz

$$I = I_o \, e^{-\alpha x} \tag{2}$$

ist α der (dichteabhängige) lineare Absorptionskoeffizient. Unter der Beerschen Annahme, daß α der Gasdichte $\rho(p,T)$ proportional ist, läßt sich für die Absorption in Gasen ein auf die Normalbedingungen (p_o= 760 Torr, T_o = 273,2 °K) bezogener druck- und temperaturunabhängiger Absorptionskoeffizient μ einführen:

$$\alpha = \mu \frac{p \cdot T_o}{p_o \cdot T} \tag{3}$$

Aus dem Absorptionsgesetz (2) ergibt sich für μ die Beziehung

$$\mu = \frac{p_o \cdot T}{p \cdot T_o \cdot x} \cdot \ln \frac{I_o}{I_A} \tag{4}$$

worin I_o die Strahlungsintensität am Ort des Nachweises ohne Absorber , I_A die Intensität mit Absorber ist. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten μ setzt also die Kenntnis des Drucks p im gasgefüllten Spektrographenkessel, der Zimmertemperatur T, des wellenlängenabhängigen Absorptionsweges x vom Eintrittsspalt des Spektrographen bis zum Ort der Spektrallinien auf dem Film und schließlich des Intensitätsverhältnisses I_o / I_A voraus.
Die Messung des Absorptionsdrucks p (0,03 bis 2,2 Torr) wurde in Abschn. 2.5 beschrieben. Der absolute Meßfehler beträgt etwa 1 %.
Der Absorptionsweg x (250 bis 480 mm) ist gegeben durch die Formel

$$x = R (\cos\varphi + \cos\psi) + \Delta x \quad \text{mit} \quad \sin\psi = \sin\varphi - \lambda/d \tag{5}$$

worin R = 994,70 mm, d = 8681 Å und φ = 84,0 Grad.
Der Summand Δx = 0,0042 λ + 0,9 ist die in λ lineare Approximation einer empirischen Korrekturfunktion (s. Abschn. 2.4). Der absolute Fehler des Absorptionsweges ist damit kleiner als 2 ‰.
Das Intensitätsverhältnis I_o/I_A wurde aus den Photometerkurven der

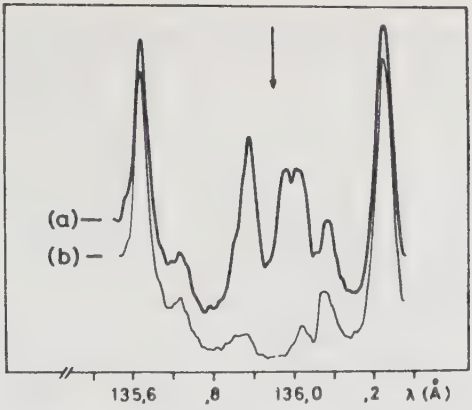

Abb. 10 Xenon-Spektrum zwischen 135,6 und 136,3 Å
(a) ohne bzw. (b) mit Krypton als Absorber.
Absorptionsresonanz in Krypton bei 135,95 Å (Pfeil)

Absorptionsaufnahmen bestimmt. Abb. 10 zeigt beispielsweise den Photometerschrieb der Aufnahme des Xenon-Spektrums mit und ohne Absorber für eine Absorptionsresonanz in Krypton. Bei beiden Aufnahmen war die Zahl der Entladungen N_o= 12000. Für jede Spektrallinie wird nun die Spitzenhöhe der Photometerkurve (bzw. die Schwärzung) als Funktion der Entladungszahl aufgenommen und an Hand dieser individuellen Schwärzungskurve der absorptionsgeschwächten Schwärzung die Entladungszahl N_A zugeordnet. Es ist dann $N_o/N_A = I_o/I_A$.
Eine detailliertere Darstellung der Auswertungsprozedur findet sich im Anhang III. Insgesamt wurden mehr als 25000 Schwärzungswerte aufgenommen und 2000 Schwärzungskurven gezeichnet. Die Berechnung und Tabellierung der Absorptionskoeffizienten erfolgte maschinell (Zuse Z23), ebenso die Darstellung ihrer spektralen Verteilung (Graphomat Zuse Z64).
Bei der Definition des Absorptionskoeffizienten μ wird die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes vorausgesetzt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit vorliegender Arbeit ist dieses Gesetz sowohl für Krypton als auch für molekularen Stickstoff im XUV erfüllt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren.

4.2 Absorptionskoeffizienten von molekularem Stickstoff

Es wurde die Photoabsorption durch molekularen Stickstoff im XUV untersucht. Abb. 11 zeigt die ermittelten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge zwischen 150 und 500 Å. Abb. 13 stellt die spektrale Verteilung der Absorptionskoeffizienten im Bereich zwischen 50 und 150 Å dar. Die Meßpunkte sind in Abhängigkeit von der Herkunft der Emissionslinien unterschiedlich gekennzeichnet (vgl. Anhang III). Im Anhang Tab. A4 sind alle im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Absorptionskoeffizienten von N_2 zusammen mit ihren zufälligen Fehlern und den zugeordneten Emissionslinien tabelliert worden. Im folgenden werden diese Ergebnisse schon vorhandenen Werten anderer Autoren gegenübergestellt. In der Literatur werden anstelle des linearen Absorptionskoeffizienten auch andere, äquivalente Größen angegeben: Absorptionsquerschnitte, Massenabsorptionskoeffizienten und verschiedene Sorten differentieller Oszillatorenstärken. Die in diesem und den folgenden Kapiteln verwendeten Beziehungen, Umrechnungsfaktoren und Konstanten sind in Ermanglung eines geeigneten Literaturhinweises im Anhang VII zusammengestellt worden.

Es existieren zahlreiche Untersuchungen der Absorptionsspektren von N_2 im Vakuum-UV oberhalb 500 Å (Überblick s. Ma67, Potentialkurven von N_2 und N_2^+ s. Gi65). Das Absorptionsspektrum von molekularem Stickstoff oberhalb 800 Å ist sehr komplex. Bei 795,9 Å liegt die erste Ionisationsgrenze, und die diskreten Spektren werden für kürzere Wellenlängen von Ionisationskontinua überlagert. Die Elektronenkonfiguration von N_2 im Grundzustand $X\,^1\Sigma_g^+$ ist

Tabelle 1 Ionisationsgrenzen von N_2

Endzustand	besetzte Orbitale $(2\sigma_u)$	$(1\pi_u)$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_g)$	Ionisationspotential (eV)	(Å)	Literatur
(N_2^+) $X\,^2\Sigma_g^+$	2	4	1	-	15,576	795,9	Mu57
$A\,^2\Pi_u$	2	3	2	-	16,693	742,7	Mu57
$B\,^2\Sigma_u^+$	1 2	4 3	2 1	- 1	18,757	661,0	Mu57
$D\,^2\Pi_g$	2 2	2 4	2 -	1 1	22,00	563,6	Gi65
$C\,^2\Sigma_u^+$	2 1	3 4	1 2	1 -	23,581	525,7	WSOC59

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2,$$

wobei die Molekülorbitale in der Reihenfolge ihrer Bindungsenergien geschrieben wurden (Gi65). Das 1. Ionisationspotential korrespondiert mit der Loslösung eines Elektrons des Valenzschalenorbitals $3\sigma_g$, und die Ionisation führt zum Grundzustand $X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffmoleküions. Insgesamt sind fünf Ionisationsgrenzen bekannt, und die entsprechenden Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
Es sind weitere Appearencepotentiale der Photodesintegration von N_2 denkbar, die sich im spektralen Verlauf des totalen Absorptionskoeffizienten wahrscheinlich nicht bemerkbar machen, durch geeignete Methoden jedoch bestimmt werden können. So wurde durch massenspektrometrischen Nachweis von N^+ bei Photonenenergien größer als 24,3 eV (510 Å) das Potential für die dissoziative Ionisation

$$N_2\ X^1\Sigma_g^+ \longrightarrow N^+(^3P) + N(^4S^o)$$

ermittelt (WSOC59).
Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in diesem stark strukturierten Bereich bis herunter zu 600 Å wurde vor allem mit Edelgaskontinua als Untergrund bestimmt (HTL63, CM64, CO65). Das kurzwelligste Absorptionsspektrum von N_2 im Bereich zwischen 480 und 555Å wurde von CODLING (Co66a) mittels Synchrotronstrahlung als Untergrund aufgenommen. Nach Codlings Deutung handelt es sich dabei um mindestens zwei einander überlagernde Bandensysteme einer Zwei-Elektronen-Anregung ($3\sigma_g$ und $1\pi_u$) des neutralen Stickstoffmoleküls. Für den Bereich dieses Spektrums existieren meines Wissens sechs Arbeiten, in denen Absorptionskoeffizienten angegeben werden (WLM52, Cu54, WWW55, AG57, SC64, SC65). Die spektrale Verteilung der Koeffizienten hier wie auch in der vorliegenden Arbeit ist zu weitmaschig, als daß die diskreten Strukturen wiedergegeben werden. Die starke Abweichung einzelner Punkte vom monotonen Verlauf des Absorptionskontinuums ist aber wahrscheinlich auf die Absorptionsresonanzen zurückzuführen.
In der vorliegenden Arbeit wurde wegen der geringen Zahl möglicher Meßwerte auf die Bestimmung von Absorptionskoeffizienten oberhalb von 520 Å verzichtet und der Verlauf des Absorptionskontinuums zwischen 520 und 480 Å durch Wahl einiger Meßpunkte zwischen den von Codling ausgemessenen Wellenlängen festgelegt. Abb. 11 gibt den Verlauf des Absorptionskontinuums zwischen 520 und 150 Å wieder. In Abb. 12 wird dieser Verlauf verglichen mit den Ergebnissen aller für diesen Bereich existierenden Arbeiten.

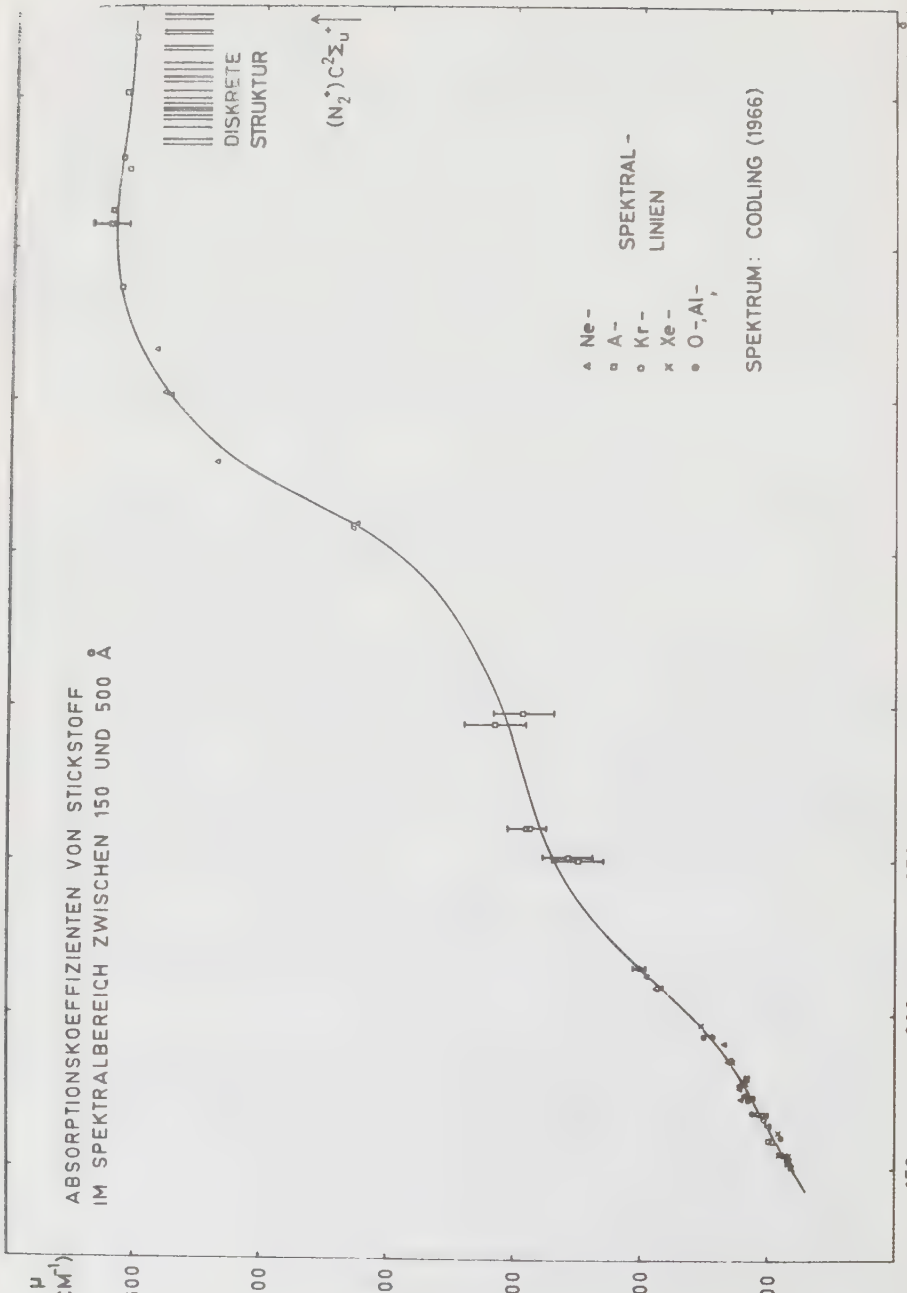
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 150 UND 500 Å
μ (CM⁻¹)
600
500
400
300
200
100
150
200
250
300
350
400
450
500 λ(Å)
DISKRETE STRUKTUR
$(N_2^+)C^2\Sigma_u^+$
▲ Ne-
□ A-
○ Kr-
× Xe-
● O-,Al-
SPEKTRAL-LINIEN
SPEKTRUM: CODLING (1966)

Abb. 11

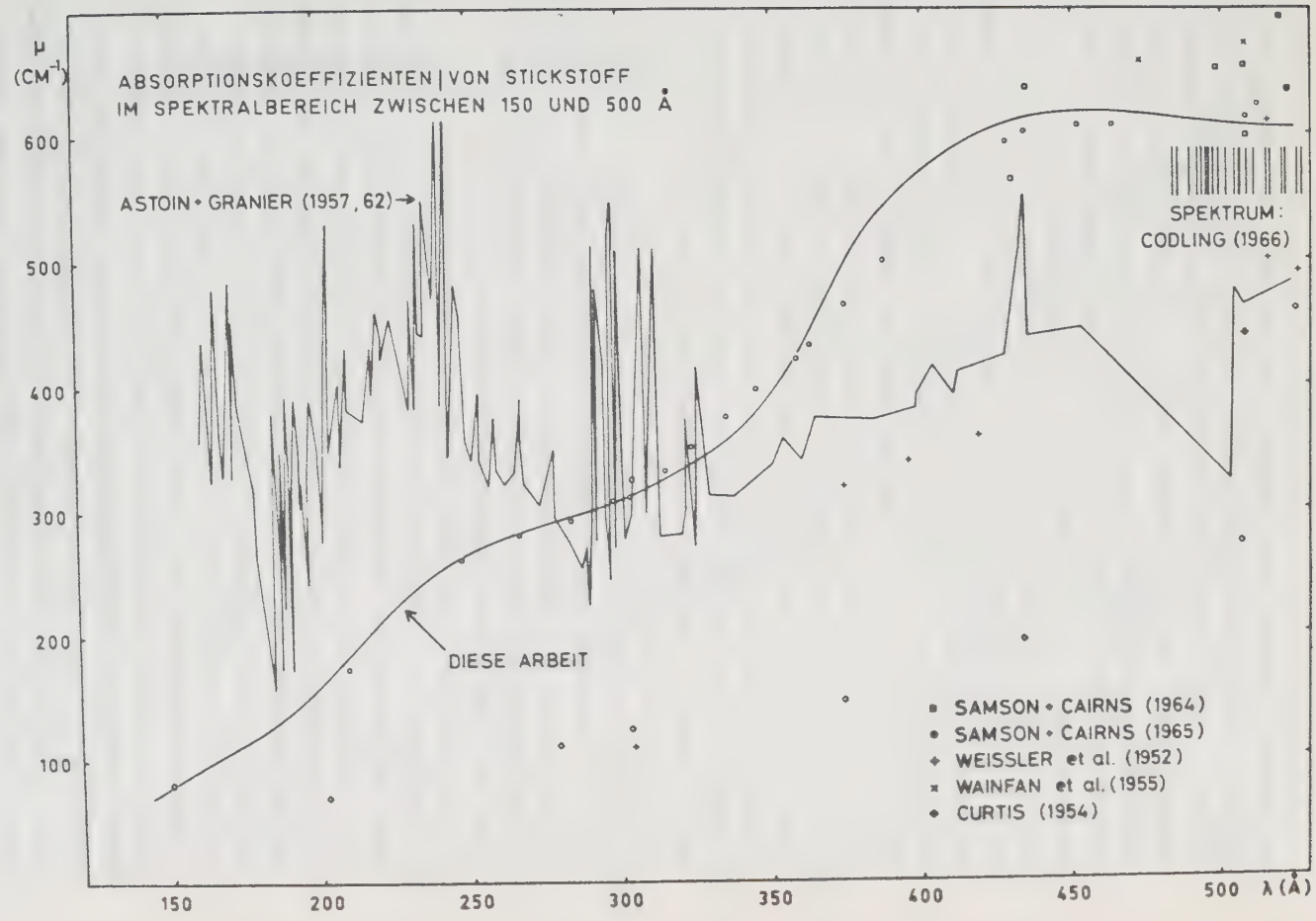
μ (CM⁻¹)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 150 UND 500 Å
ASTOIN • GRANIER (1957, 62)
SPEKTRUM: CODLING (1966)
DIESE ARBEIT
SAMSON • CAIRNS (1964)
SAMSON • CAIRNS (1965)
WEISSLER et al. (1952)
WAINFAN et al. (1955)
CURTIS (1954)
600
500
400
300
200
100
150
200
250
300
350
400
450
500
λ (Å)

Abb. 12

Die großen systematischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Resultaten deuten die Schwierigkeit der Absorptionsmessungen im XUV an, die z.T. nach der auch von mir verwendeten Methode durchgeführt wurden (WLM52, AG57). Am besten stimmen meine Werte mit den bis 209 Å herunterreichenden Doppelionisationskammer-Messungen von SAMSON und CAIRNS (SC65) überein. Die Abweichungen unserer Werte voneinander sind nicht größer als die Differenzen zwischen Werten verschiedener Veröffentlichungen dieser Autoren (SC64, SC65).
Die schon ältere Arbeit von ASTOIN und GRANIER (AG57, AG62) enthält zahlreiche Meßpunkte bis herunter zu 160 Å. Der angegebene absolute Fehler der Absorptionskoeffizienten beträgt 20 %. Ich habe in Abb. 12 die der Originalarbeit entnommenen Punkte linear miteinander verbunden. Für die komplexen Strukturen, die durch vorliegende Arbeit nicht bestätigt werden, geben die Autorinnen keine Erklärung. Sie zeichnen jedoch eine untere Einhüllende in ihre graphische Darstellung des spektralen Verlaufs des Absorptionskoeffizienten ein: als Approximation des (Photoionisations-) Absorptionskontinuums. Diese Kurve besitzt unterhalb von 520 Å vier Diskontinuitäten: bei 506, 295, 256 und 188 Å.
Es hat den Anschein, als entsprächen die scheinbaren Diskontinuitäten den Ansätzen jener "Schultern" des sonst zu kleineren Wellenlängen hin monoton abfallenden Absorptionskontinuums, wie sie durch die Ergebnisse von Samson und Cairns (SC65) und nun auch durch die Werte der vorliegenden Arbeit erfaßt wurden.
In Abb. 13 werden die Absorptionskoeffizienten zwischen 150 und 50 Å dargestellt. Auch hier ist das Kontinuum durch eine wenn auch schwächere Welligkeit gekennzeichnet, die außerhalb der systematischen Fehler liegt (s. Anhang III). Die Undulation wird im Abschn. 5.5 ausführlich diskutiert. Für diesen Spektralbereich existiert nur ein einziger Vergleichswert: MESSNER (Me33) erhielt unter Verwendung der Bor K_α-Strahlung bei 67,6 Å (Be67) einen Mittelwert von $(13,6 \pm 0,2)\ cm^{-1}$. Vorliegende Arbeit liefert für die Emissionsliniengruppe bei 66 Å einen Mittelwert von $(13,9 \pm 0,6)\ cm^{-1}$. Die noch kurzwelligeren Meßpunkte haben offenbar einen sytematischen Fehler von +20 % gegenüber semiempirisch plausiblen Interpolationen (s. Abb. 17 und Anhang III). Knapp unterhalb des im Rahmen vorliegender Arbeit erfaßten Spektralbereichs haben mehrere Autoren (Ku28, DS31, Me33) den Absorptionskoeffizienten für die C K_α-Linie (44,7 Å) innerhalb der Fehlerangaben übereinstimmend

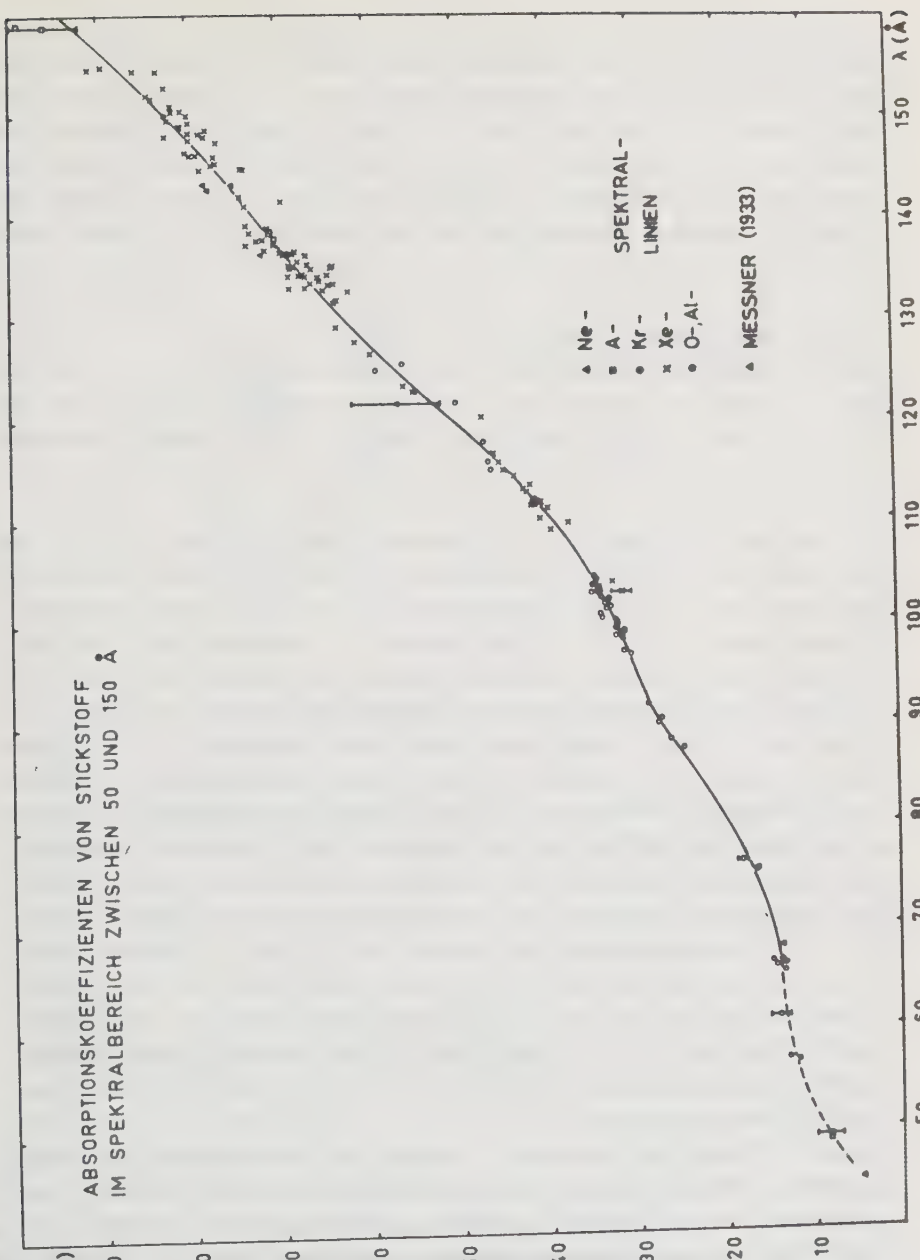
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 150 Å
μ (CM⁻¹)
λ (Å)
▲ Ne-
■ A-
● Kr-
× Xe-
● O-,Al-
SPEKTRAL-LINIEN
▲ MESSNER (1933)

Abb. 13

ermittelt. Der in Kompilationen (A135, Sa66) verwendete Mittelwert ist 4,78 cm^{-1}. Weitere Meßwerte liegen bei 17,59; 14,56 und 13,34 Å (A135, Be66) und unterhalb von 10 Å (Wo30, Be66). Ein Absorptionsspektrum von N_2 oberhalb der K-Kante bei 30,28 Å (Na69) haben schon PRINS (Pr34) und MAGNUSSON (Ma38) in geringer instrumenteller Auflösung mit Röntgen-Bremsstrahlung und NAKAMURA et al. (Na69) mittels Synchrotron-Strahlung als Untergrund erhalten und interpretiert.

4.3 Absorptionskoeffizienten von Krypton

Abb. 14 zeigt die ermittelten Absorptionskoeffizienten von Krypton als Funktion der Wellenlänge zwischen 50 und 370 Å. Die Werte wurden im Anhang Tab. A5 tabelliert. Abb.16 ist eine detailliertere Darstellung des stark strukturierten Bereichs zwischen 100 und 170 Å.

Der spektrale Verlauf des Photoabsorptionskontinuums oberhalb 370 Å bis hinauf zur ersten Ionisationsgrenze bei 885,6 Å ist mehrfach bestimmt worden; die absoluten Werte der verschiedenen Autoren weichen aber bis zu 100 % voneinander ab. Messungen mit dem Hopfield-Kontinuum als Untergrund reichen herunter bis zu 600 Å (HTL63a). Die ältesten Messungen der Absorptionskoeffizienten herunter bis zu 500 Å (PG60) sind noch recht unsicher. Die vollständigsten Messungen stammen von COMES (Co65) (herab bis zu 300 Å), RUSTGI et al. (RFF64) (bis zu 230 Å) und SAMSON (Sa66)(bis zu 209Å) Meine Meßwerte für den Bereich oberhalb 370 Å erfassen zwar die hier existierenden Strukturen des Kontinuums (Sa63, LH70) nicht, sie liegen aber zwischen den Werten der anderen Autoren, so daß sie in den Darstellungen der Abschnitte 5.3 und 5.4 mitverwendet und im Anhang Tab. A6 tabelliert wurden. Für den lang-welligsten dieser Werte bei 519,429 Å ergab sich (806 $\pm$ 20) cm^{-1}. Das entspricht dem Wert 815 cm^{-1} bei 519,6 Å der Doppelionisationskammer-Messungen von Samson (Sa66), deren Ergebnisse mit meinen am besten übereinstimmen.

In Abb. 15 wird der spektrale Verlauf der Koeffizienten der vorliegenden Arbeit für den Bereich unterhalb 370 Å allen mir bekannt gewordenen Werten anderer Autoren gegenübergestellt. Im Bereich der Absorptionsmulde stimmen meine Werte mit zwei Daten von EDERER und TOMBOULIAN (ET66) gut überein. Die mit charakteristischer Röntgen-Strahlung als Untergrund erhaltenen Werte der LUKIRSKII-Gruppe (LBZ64, Z68) sind hier fast doppelt so groß, dafür unterhalb von

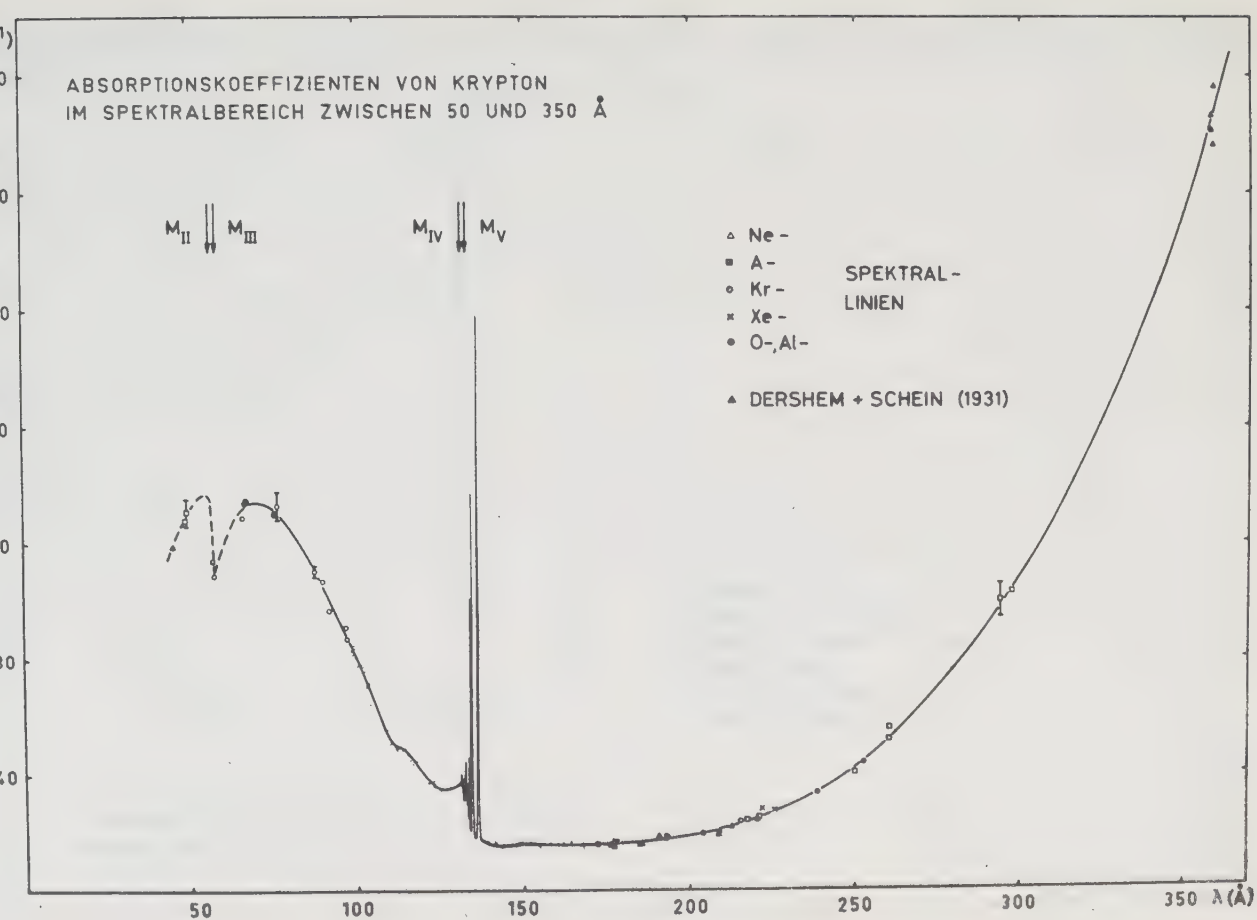
μ
(CM⁻¹)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 Å
M_II M_III
M_IV M_V
Ne -
A -
Kr -
Xe -
O-,Al-
SPEKTRAL-
LINIEN
DERSHEM + SCHEIN (1931)
280
240
200
160
120
80
40
50
100
150
200
250
300
350
λ(Å)

Abb. 14

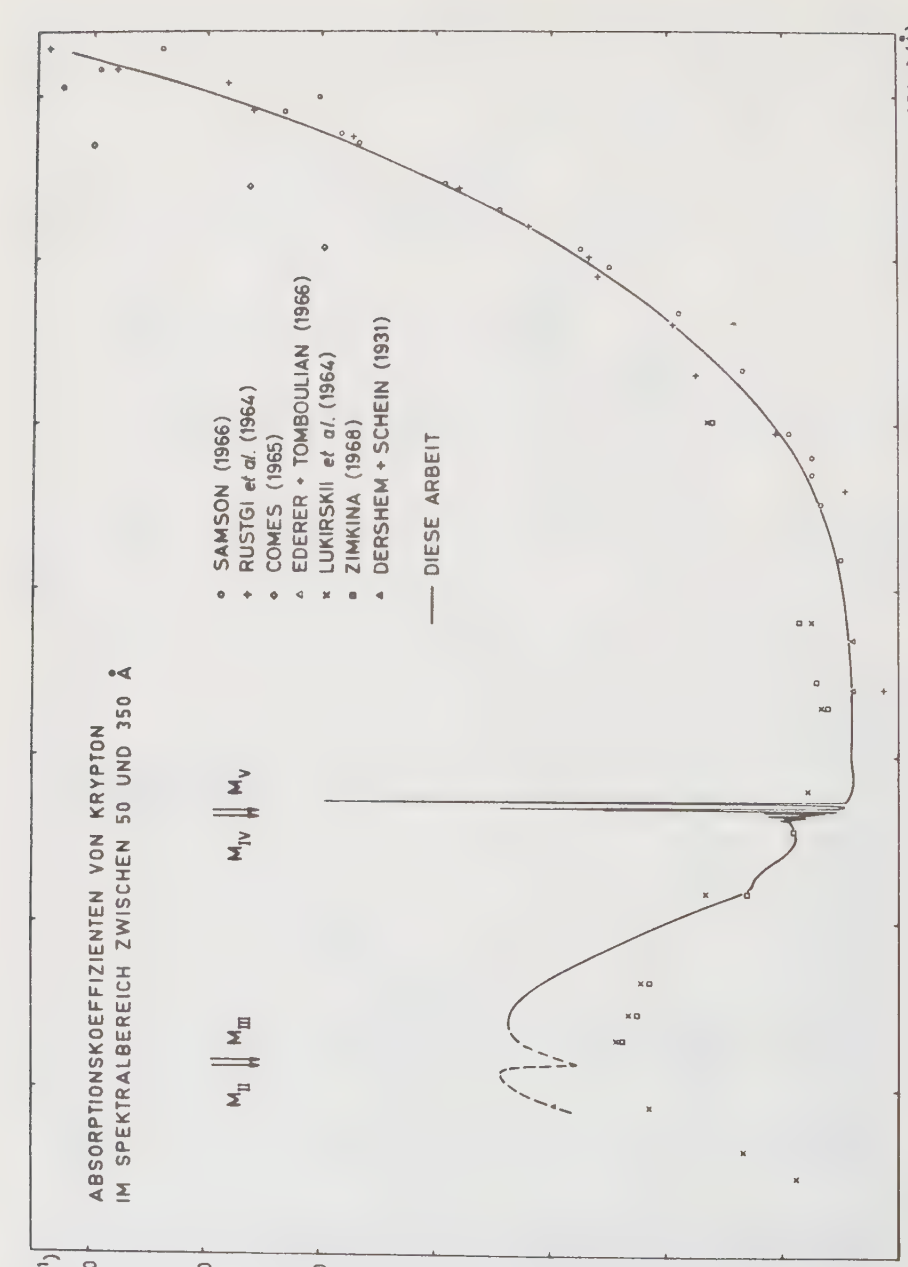
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 Å
μ (CM⁻¹)
280
240
200
160
120
80
40
50
100
150
200
250
300
350 λ(Å)
M_II ∥ M_III
M_IV ∥ M_V
SAMSON (1966)
RUSTGI et al. (1964)
COMES (1965)
EDERER + TOMBOULIAN (1966)
LUKIRSKII et al. (1964)
ZIMKINA (1968)
DERSHEM + SCHEIN (1931)
DIESE ARBEIT

Abb. 15

100 Å erheblich kleiner. Neben den Absorptionskoeffizienten dieser Gruppe, die bis zu 23,6 Å herabreichen, existiert im Spektralbereich zwischen 170 und 1 Å nur noch ein weiterer Literaturwert: DERSHEM und SCHEIN (DS31) haben für die C Kα-Wellenlänge 44,7 Å mit einer photographischen Methode aus 112 Einzelmessungen einen Absorptionskoeffizienten von (119,1 ± 0,6) cm^{-1} erhalten, der mit meinen Werten offenbar gut verträglich ist (s. Abschn. 5.3). Erst für das Gebiet unterhalb von 1 Å gibt es dann wieder experimentelle Absorptionskoeffizienten von Krypton (AA31).

Das (Photoionisations-) Absorptionskontinuum von Krypton enthält in verschiedenen Spektralbereichen ausgeprägte Absorptions-Resonanzen. Krypton hat die Elektronenkonfiguration

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6.$$

Mit der Ionisation der 4p-Elektronen korrespondieren die beiden ersten Ionisationsgrenzen ($Kr^+ 4s^2 4p^5$) $^2P^o_{3/2}$ bei 885,620 Å und $^2P^o_{1/2}$ bei 845,407 Å (Röntgenspektroskopische Terminologie: N_{III}- und N_{II}-Kante). Es existieren detaillierte Untersuchungen des spektralen Verlaufs des Absorptionskoeffizienten für die zwischen diesen Grenzen liegenden Autoionisationsstrukturen (Beutlerlinien) mit ihren stark asymmetrischen Profilen (HTL63a, MC65, CSS68).

Die N_I-Kante liegt bei 450,618 Å. Im Absorptionskontinuum zwischen 510 und 385 Å wurden von verschiedenen Autoren Serien von Resonanzen beobachtet. Das Auftreten von diskreten Zuständen so hoch über der ersten Ionisationsgrenze ist zurückzuführen entweder auf die Anregung eines Innenschalen-Elektrons oder von mehreren Elektronen gleichzeitig. Konfigurationswechselwirkung der hochliegenden Energieniveaus des neutralen Atoms mit dem anliegenden Kontinuum führt zu den anormalen Profilen der beobachteten Resonanzen: neben "enhanced-absorption-type" und "asymmetric-type" sogenannte "window-type" Resonanzen. Bei dem letzteren Typ nimmt die Absorption relativ zum Kontinuum ab (Sa63, LH70). Infolge der Autoionisation ist die Lebensdauer der angeregten neutralen Atome nur kurz, und die Linienbreiten sind sehr groß. Die Serie $4s \rightarrow np$ ($n \geq 5$) unterhalb von 501,11 Å konvergiert gegen die N_I-Kante (Sa64). Eine zweite Serie konvergiert gegen eine Grenze bei 386,5 Å und wurde als Zweielektronenanregung identifiziert (MC64).

In dem in der Abb. 16 dargestellten Spektralbereich liegen die M_{IV}- und die M_V-Kante bei 130,523 und 132,220 Å (s. Kap. 6). Die auf die Anregung von 3d-Elektronen zurückzuführende selektive Absorption

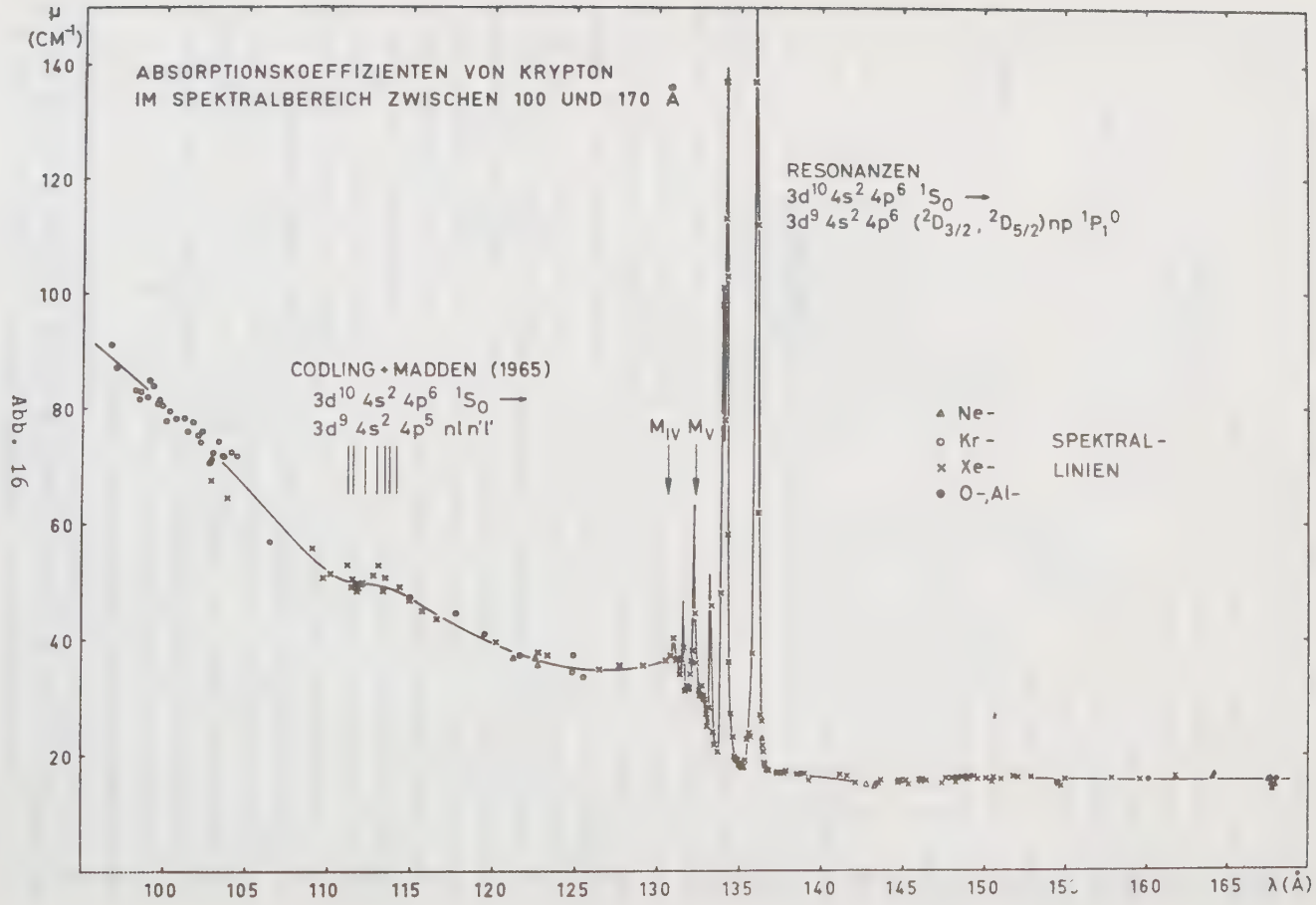
μ (CM⁻¹)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 100 UND 170 Å
RESONANZEN
3d¹⁰ 4s² 4p⁶ ¹S₀ →
3d⁹ 4s² 4p⁶ (²D3/2, ²D5/2) np ¹P₁⁰
CODLING + MADDEN (1965)
3d¹⁰ 4s² 4p⁶ ¹S₀ →
3d⁹ 4s² 4p⁵ nl n'l'
MIV MV
▲ Ne-
o Kr-
× Xe-
● O-,Al-
SPEKTRAL-
LINIEN
140
120
100
80
60
40
20
100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 λ(Å)

Abb. 16

auf der langwelligen Seite dieser Kanten wurde bereits von CODLING und MADDEN (CM64a) mit Synchrotronstrahlung und LUKIRSKII et al. (LZB64a) (nicht vollständig aufgelöst) mit Röntgen-Bremsstrahlung als Untergrund beobachtet und identifiziert. GARTON et al.(GCMW69) veröffentlichten die Reproduktion des mit dem Lymankontinuum eines Vakuumfunkens erhaltenen Absorptionsspektrums. Die bislang genauesten Wellenlängenangaben (CM64a) weichen systematisch von den Werten der vorliegenden Arbeit ab. Eine quantitative Analyse findet sich in Kap. 6.

Wird nicht nur das 3d-Innenschalenelektron angeregt, sondern gleichzeitig noch ein 4p-Elektron der Außenschale, so entstehen weitere Resonanzen. Der Wellenlängenbereich, in dem sie auftreten, läßt sich mittels Daten der optischen Spektroskopie vorhersagen: er liegt zwischen 115 und 105 Å. Tatsächlich sind von CODLING und MADDEN (CM65) einige schwache breite "enhanced-absorption-type" Resonanzen bei 114,00; 113,55; 113,33; 112,80; 112,17; 111,39 und 111,04 Å ($\pm$ 0,15 Å) festgestellt und pauschal der Zwei-Elektronen-Anregungsserie $3d^{10}4s^24p^6 \rightarrow 3d^94s^24p^5nln'l'$ zugeschrieben worden. An den angegebenen Stellen habe ich keine Absorptionsverstärkung beobachtet, wahrscheinlich wegen der schon erwähnten Wellenlängendifferenzen. Die auf Grund von Abschätzungen der Wahrscheinlichkeit simultaner 3dN-Ionisation (CK66) zu erwartenden lokalen Absorptionsunterschiede liegen in der Größenordnung der Meßfehler der Absorptionskoeffizienten vorliegender Arbeit. Auf eine nur qualitative Auswertung der Absorptionsspektren mußte wegen der bereits diskutierten Inkonstanz des hier als Untergrund dienenden Xenon-Pseudokontinuums verzichtet werden.

Mit Synchrotronstrahlung als Untergrund beobachteten WATSON und MORGAN (WM69) drei schwache, diffuse Autoionisations-Resonanzen zwischen 59 und 56 Å. Zwei der Linien (bei 58,82 und 58,15 Å) wurden als Glieder einer Serie $3p \rightarrow ns$ (n = 5,6) identifiziert, die gegen die M_{III}-Kante konvergiert. Für diese Kante extrapolierten die Autoren den Wert 57,68 Å. Die mit der M_{II}-Kante assoziierte Serie ist nur durch ihr erstes Glied (bei 56,79 Å) vertreten. Absorptionsspektren der M_I- und der L-Kanten wurden nicht publiziert. Das Absorptionsspektrum der K-Kante (unterhalb von 1 Å) wurde von SHAW (Sh40) gemessen: Eine auf $1s \rightarrow np$ -Übergänge zurückzuführende diskrete Struktur wurde nicht beobachtet.

5. Analyse der Photoionisationsquerschnitte

Die Meßmethode der vorliegenden Arbeit erfaßt integral die Strahlungsintensitätsschwächung durch Gase. Bestimmt wird also der t o t a l e Querschnitt der Moleküle bzw. Atome für Wechselwirkung mit Photonen. Unter der Annahme voneinander unabhängiger Streuung und Absorption läßt sich der totale Wirkungsquerschnitt σ_W darstellen als Summe aus dem Querschnitt σ_{ABS} der wahren Absorption und dem Streuquerschnitt σ_{SCA}:

$$\sigma_W = \sigma_{ABS} + \sigma_{SCA} \tag{6}$$

Der Anteil der kohärenten und inkohärenten Streuung am totalen Absorptionsquerschnitt für den untersuchten Bereich der Photonenenergien und für die untersuchten Gase ist (wie Abschätzungen ergaben und experimentelle Literaturwerte implizieren) kleiner als 1%. und kann vernachlässigt werden.
Der totale Absorptionsquerschnitt setzt sich im allgemeinen Falle zusammen aus den Wirkungsquerschnitten für Ionisation ($\sigma_{ION} \equiv \sigma$), Dissoziation ($\sigma_{DIS}$) und Anregung ($\sigma_{EXC}$):

$$\sigma_{ABS} = \sigma_{ION} + \sigma_{EXC} + \sigma_{DIS} \tag{7}$$

Das Dissoziationskontinuum des neutralen Stickstoffmoleküls beginnt bei 9,756 eV und liegt außerhalb des untersuchten Bereiches.
Die selektive Absorption im Bereich der bereits beschriebenen diskreten Absorptionsspektren und Resonanzstrukturen des Absorptionskontinuums (s. Abschn. 4.2 und 4.3) werden in den Erörterungen des Kap.5 ausgeklammert, obwohl für den Fall autoionisierender Endzustände σ_{ION} und σ_{EXC} nicht unabhängig voneinander sind.
Der totale Photoionisationsquerschnittσ wird im Abschn.5.1 für molekularen Stickstoff und im Abschn.5.3 für Krypton behandelt. Der molekulare Querschnitt ist unter bestimmten Voraussetzungen näherungsweise darstellbar als Summe der atomaren Querschnitte der einzelnen Atome jener chemischen Verbindung, speziell also

$$\sigma(N) = 1/2\ \sigma(N_2) \tag{8}$$

Im Abschn.5.2 wird deshalb der Photoionisationsquerschnitt atomaren Stickstoffs diskutiert.

Der atomare Querschnitt σ ist seinerseits die Superposition der partiellen Photoionisationsquerschnitte σ_q für die einzelnen Niveaus q des Atoms:

$$\sigma = \sum_q \sigma_q \quad , \tag{9}$$

wobei sich die Summe über alle Atomniveaus (Unterschalen) erstreckt, deren Energie $E_q \leq h\nu$ ist. Für jedes Niveau wiederum gibt es mehrere konkurierende Ionisationskanäle mit unterschiedlichen superponierenden Querschnitten σ_{q_i}. Eine Analyse des Photoionisationskontinuum von Krypton anhand theoretischer partieller Querschnitte ist Inhalt des Abschn.5.4. Ebenso wird zur Erklärung der Undulation des Photoionisationskontinuums von N_2 der hypothetische Verlauf partieller Ionisationsquerschnitte herangezogen (Abschn.5.5).

5.1 Photoionisationsquerschnitte von molekularem Stickstoff

Die vorliegende Arbeit enthält Absorptionsquerschnitte zwischen 24 und 250 eV (Tab.A4). Sie sind in Abb.17 doppeltlogarithmisch dargestellt. Die wenigen Literaturangaben für noch größere Energien bis hinauf zu 1000 eV wurden in die Darstellung einbezogen. Für den niederenergetischen Bereich bis herab zur ersten Ionisationsgrenze ($X\ ^2\Sigma_g^+$ bei 15.576 eV) ist der Verlauf des totalen Photoionisationsquerschnitts sehr komplex. Er enthält zahlreiche Autoionisations-Resonanzen, darunter solche vom Fenstertyp. BERKOWITZ und CHUPKA (BC69) gaben die Resonanzen für den Bereich zwischen 15,9 und 17,4 eV an: Sie erhalten durch eine Analyse der kinetischen Photoelektronen-Energien (mittels einer hochauflösenden Gegenfeldmethode) für jede der Resonanzen die Anteile der konkurierenden Ionisationskanäle an der relativen Ionisationswahrscheinlichkeit. Der totale Photoionisationsquerschnitt für den Bereich zwischen der 1. Ionisationsgrenze und 21 eV wurde z.T. kontinuierlich bestimmt (HTL63, CM64). Die Werte der verschiedenen Autoren differieren erheblich. Die Absorptionsquerschnitte der vorliegenden Arbeit schließen sich gut den diskreten Meßwerten von SAMSON und CAIRNS (SC65) an.
Der totale Ionisationsquerschnitt setzt sich am niederenergetischen Ende meines Meßbereiches aus den partiellen Querschnitten für die Produktion von N_2^+ im Zustand X, A, B, D und C zusammen. Eine elektronenspektroskopische Trennung der partiellen Ionisationsquerschnitte für die Endzustände X,A und B haben BLAKE und

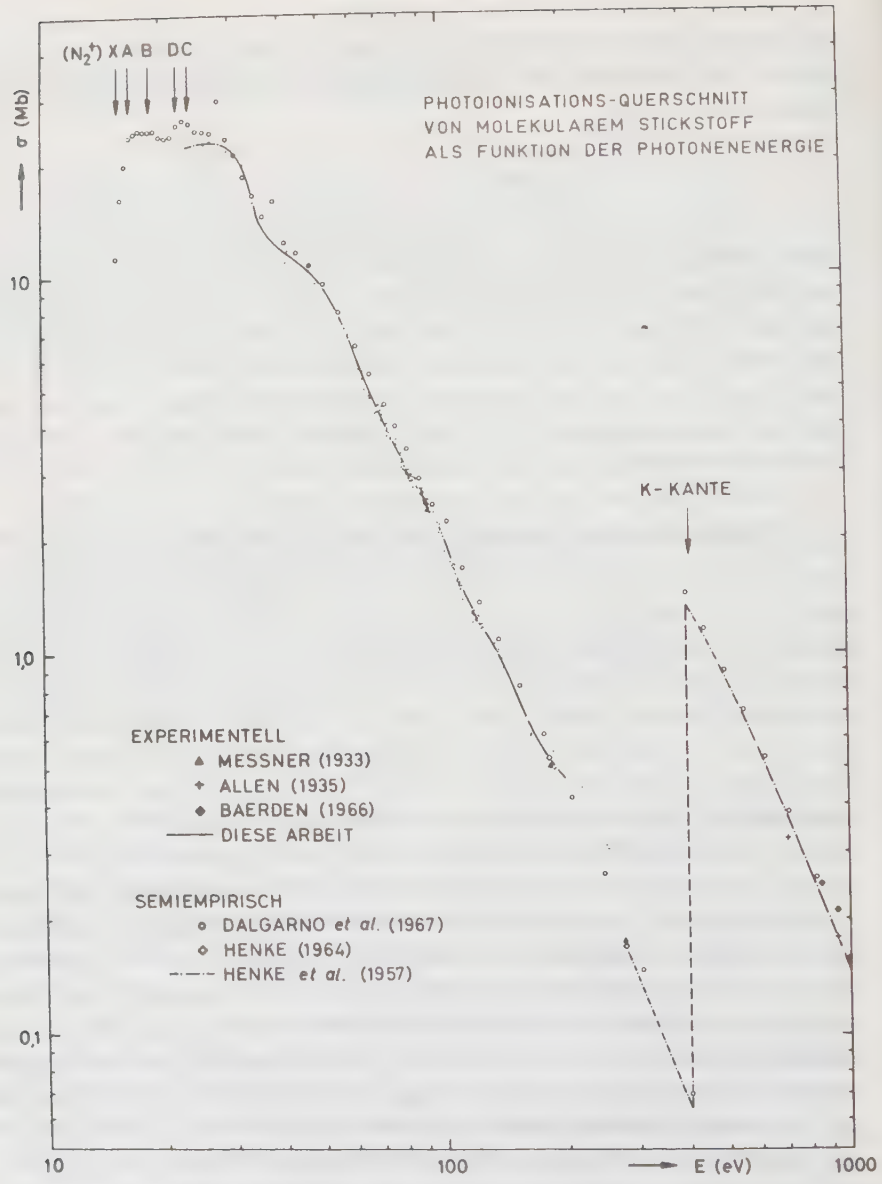
(N_2^+) X A B DC
PHOTOIONISATIONS-QUERSCHNITT
VON MOLEKULAREM STICKSTOFF
ALS FUNKTION DER PHOTONENENERGIE
σ (Mb)
10
1,0
0,1
K-KANTE
EXPERIMENTELL
MESSNER (1933)
ALLEN (1935)
BAERDEN (1966)
DIESE ARBEIT
SEMIEMPIRISCH
DALGARNO *et al.* (1967)
HENKE (1964)
HENKE *et al.* (1957)
10
100
E (eV)
1000

Abb. 17

CARVER (BC67) vorgenommen. Oberhalb von 21,2 eV gibt es allerdings nur Messungen des totalen Ionisationsquerschnitts (s. Abschn. 4.2). Für die Abb.17 habe ich die totalen Absorptionsquerschnitte der Tab. A4 mit Ionisationsquerschnitten gleichgesetzt. Die Berechtigung hierzu wurde den Angaben von SAMSON und CAIRNS (SC64) entnommen: Für sechs Photonenenergien zwischen 24 und 41 eV fanden die Autoren eine Photoionisationsausbeute von jeweils 100% (vgl. WWW55).

Im doppeltlogarithmischen Maßstab der Abb.17 erscheint der stetig abfallende Verlauf des Photoionisationsquerschnitts näherungsweise als Gerade. Die Undulation wird im Abschn.5.5 diskutiert.

Oberhalb meines Meßbereiches gibt es dann nur noch wenige Meßwerte. Der Sprung im Verlauf des Querschnitts erfolgt an der K-Absorptionskante. Deren energetische Lage wurde absorptionsspektroskopisch durch NAKAMURA et al. (Na69) bestimmt: Sie beobachteten mit Synchrotronstrahlung als Untergrund im niederenergetischen Vorbereich der K-Kante von gas-förmigem molekularem Stickstoff eine Serie diskreter Absorptionslinien, deren erste, breite Bande etwa bei 400 eV beginnt. Für das K-Niveau extrapolierten die Autoren unter Verwendung der Ionisierungsenergie des NO-Moleküls den Energiewert (409,5 $\pm$ 0,1) eV. Direkte elektronenspektroskopische Messungen verschiedener Forscher ergaben offenbar unterschiedliche Werte: (409 $\pm$ 0,4) bzw. (412 $\pm$ 1) eV (s. SCHM69). Die theoretische Aufspaltung des 1s-Niveaus im Stickstoffmolekül liegt bei 0,1 eV (Sc55, CSW66) und konnte experimentell noch nicht beobachtet werden.

Es existiert eine Reihe generalisierter experimenteller Formeln für die Energieabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts: Die Absorption im Bereich der Röntgenstrahlung läßt sich näherungsweise beschreiben durch das $Z^4\lambda^3$ -Gesetz von Bragg und Pierce, genauer durch den Ansatz $\sigma = CZ^m\lambda^n$, worin C, m und n abhängen vom jeweiligen Kantenzwischenbereich. HENKE baute auf der Datenzusammenstellung von ALLEN (A135) eine semiempirische universale Formel zur Ermittlung der Absorptionsquerschnitte für den Bereich zwischen 250 und 2500 eV auf: Seinen Arbeiten (HWL57, He64) wurden Werte für Abb.17 entnommen.

Eine semiempirische Verteilung der Photoionisationsquerschnitte des molekularen Stickstoffs, die u.a. der Summenregel für die

Oszillatorenstärken genügt, gewinnen DALGARNO et al. (DDW67) aus empirischen Daten (Me31, HTL63, SC 64). Die angegebenen Werte dieser Verteilung wurden in die Abb.17 aufgenommen, obwohl mir die Einzelheiten (Maxima) des Verlaufs nicht plausibel sind. Die generell zu großen Ionisationsquerschnitte sind möglicherweise auf Verwendung der Daten von HUFFMAN et al. (HTL63) zurückzuführen.

5.2 Photoionisationsquerschnitte von atomarem Stickstoff

In der Abb.18 wurden experimentelle und theoretische Photoionisationsquerschnitte von atomarem Stickstoff im Bereich zwischen der ersten Ionisationsgrenze und 1000 eV zusammengestellt. Die Pfeile markieren mit den verschiedenen Ionisationsgrenzen die Stellen des Ionisationskontinuums, an denen Absorptionsdiskontinuitäten zu erwarten sind. Für den Übergang aus dem Grundzustand des neutralen N-Atoms ($1s^2 2s^2 2p^3\ ^4S$) in den Grundzustand des Ions ($1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$) beträgt die Grenzenergie 14,549 eV. Die L_I-Absorptionskanten (Ion $1s^2 2s 2p^3\ ^5S$ bzw. ^3S) liegen bei 20,396 bzw. 33,782 eV (Mo49). Als energetische Lage der K-Kante von atomarem Stickstoff wurde die des N_2-Moleküls übernommen (409,5 eV). Elektronenspektroskopische Messungen der N1s-Bindungsenergie in festen Stickstoffverbindungen (etwa durch die SIEGBAHN-Gruppe (Si67))liegen zwischen 397 und 407 eV ("chemical shift").Bezogen auf die Nettoladung Null des N-Atoms im Compound ergibt sich ein Wert von 399 eV (Si67 S.112), der also um etwa 3 % von der Bindungsenergie für freie Atome abweicht (Austrittsarbeit, Kristallfeldeinfluß).
Für Photonenenergien kleiner als 30 eV existieren experimentelle Photoionisationsquerschnitte. EHLER und WEISSLER (EW55) untersuchten die Photoabsorption in einem Entladungsplasma und gewinnen erste Angaben über die Photoionisationskurve: Nach leichtem Anstieg erreicht die Kurve bei 19,1 eV (650 Å) ein Maximum von (14,4 ± 4,0) Mb und fällt dann auf einen Wert von 9,6 Mb bei 29,5 eV ab. Ein modifizierter Versuch lieferte den Wert 12,8 Mb für das Maximum. COMES und ELZER (CE68) erhielten in Atomstrahlexperimenten einen detaillierten Verlauf der Photoionisationskurve (s. Abb.18). Die starken Schwankungen der Meßwerte beschreiben die Autoionisations-Resonanzen einer gegen den ^5S -Zustand des Ions konvergierenden Rydbergserie (CE67). Oberhalb der Grenze fällt der Querschnitt von 10 Mb auf etwa 5 Mb bei 28,5 eV stark ab.

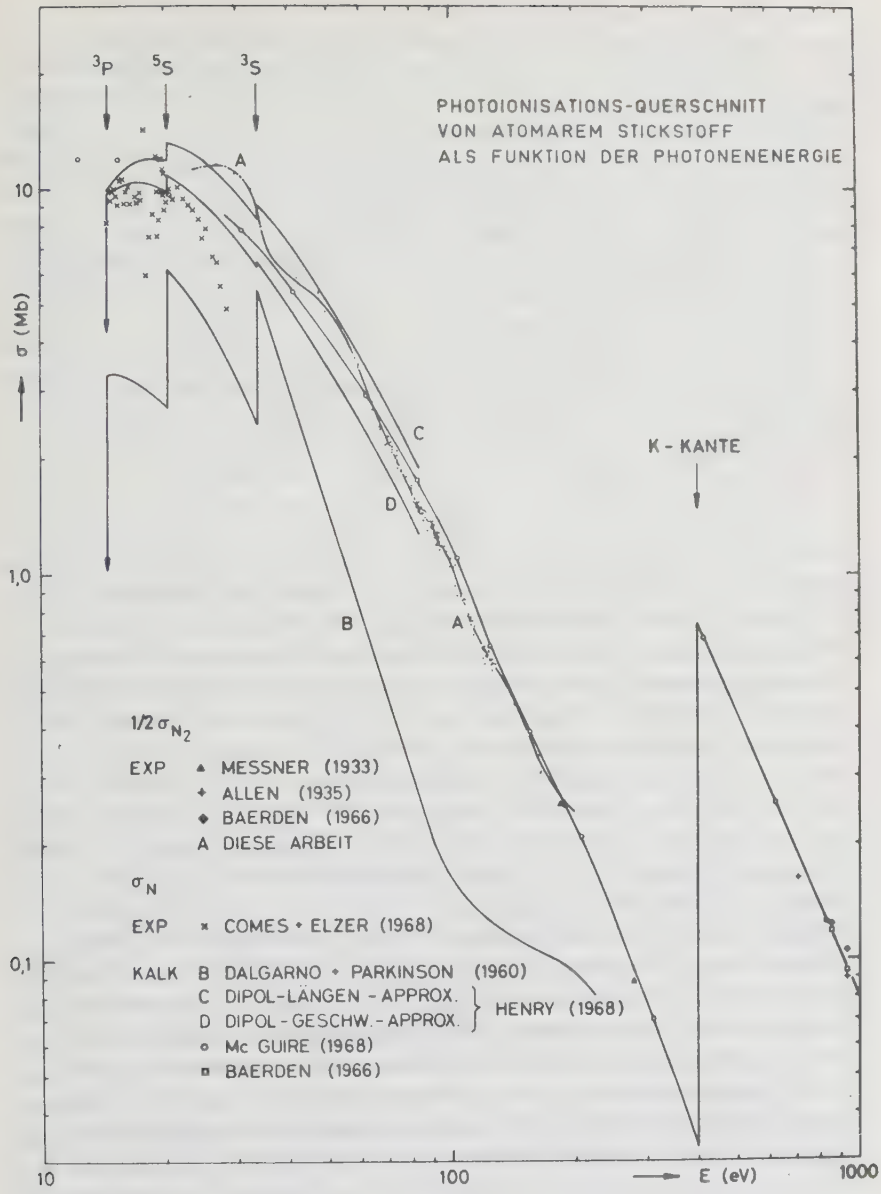
PHOTOIONISATIONS-QUERSCHNITT
VON ATOMAREM STICKSTOFF
ALS FUNKTION DER PHOTONENENERGIE
^3P
^5S
^3S
A
B
C
D
K - KANTE
σ (Mb)
10
1,0
0,1
10
100
1000
E (eV)
$1/2\,\sigma_{N_2}$
EXP ▲ MESSNER (1933)
+ ALLEN (1935)
◆ BAERDEN (1966)
A DIESE ARBEIT
σ_N
EXP × COMES + ELZER (1968)
KALK B DALGARNO + PARKINSON (1960)
C DIPOL-LÄNGEN - APPROX.
D DIPOL - GESCHW. - APPROX.
HENRY (1968)
○ Mc GUIRE (1968)
□ BAERDEN (1966)

Abb. 18

In Abb.18 wurden gemäß der Beziehung (8) die halbierten Photoionisationsquerschnitte des molekularen Stickstoffs eingetragen. Die Welligkeit der Kurve bei niedrigeren Photonenenergien ist sehr wahrscheinlich auf die M o l e k ü l ionisation zurückzuführen (s. Abschn.5.5): Die Gültigkeit der Annahme (8) ist hier eingeschränkt. Bei größeren Energien (>60 eV), d.h. der Loslösung innerer Elektronen, dürfte jedoch der Verlauf des (L_I-) Photoionisationsquerschnitts von atomarem Stickstoff gut wieder-gegeben werden. Im niederenergetischen Bereich sind meine $1/2\sigma(N_2)$-Werte mit den $\sigma(N)$-Daten von Comes und Elzer nicht verträglich, wohl aber mit denen von Ehler und Weissler.

Es gibt eine Reihe quantentheoretischer Ansätze zur Kalkulation des Photoionisationsquerschnitts. (Zusammenfassende Darstellungen: Ma67, St67, FC68). Der Photoionisationsquerschnitt ist in Dipolapproximation

$$(10) \qquad \sigma = \frac{4\pi\alpha a_o^2}{3} (I + \varepsilon) \frac{1}{g_i} \sum_i \sum_f |\langle \psi_i | \hat{P} | \psi_f \rangle|^2 ,$$

worin α die Feinstrukturkonstante, a_o der Bohrsche Radius, I das Ionisierungspotential, ε die Energie des ejizierten Elektrons ($E = h\nu = I + \varepsilon$ die Photonenenergie), ψ_i die Wellenfunktion des g_i-fach entarteten Anfangszustands und ψ_f die Kontinuumswellenfunktion zum Eigenwert ε ist (Energien in Rydberg, alle anderen Größen in a.E.). Der Dipollängenoperator $\hat{P}^L = -\sum_{\mu=1}^{N} \vec{r}_\mu$ (das elektrische Dipolmoment des N-Teilchensystems) im Matrixelement ist ersetzbar durch den Dipolgeschwindigkeits-Operator $\hat{P}^V = -2/E \sum_{\mu=1}^{N} \nabla_\mu$. Bei der für Vielteilchenprobleme unvermeidlichen Verwendung von Näherungslösungen für die Wellenfunktionen ergeben die Dipollängen(DL)- und Dipolgeschwindigkeits(DG)-Formen der Dipolapproximation jedoch unterschiedliche Werte für den Photoionisationsquerschnitt. Über die geeignetste Kombination aus einer der Dipolapproximationen und einer der Näherungsmethoden für die Wellenfunktionen entscheidet das Experiment. Häufig ist die DL-Approximation geeigneter im Energiebereich nahe der ersten Ionisationsenergie, während die DG-Approximation bei größeren Photonenenergien vorzuziehen ist. BATES (Ba39) ermittelte erste Querschnitte für Stickstoff in der Zentralfeldapproximation mit einfachen Hartree-Wellenfunktionen. BATES und SEATON (BS49) verwendeten Hartree-Fock-Wellenfunktionen zur Beschreibung des Grundzustandes und bestimmten den Querschnitt

für die Ionisationsgrenze ^3P sowohl in der DL- als auch der DG-Approximation (σ_{DL} = 10,2 und σ_{DG} = 7,7 Mb). Mit einer auf der DL-Approximation basierenden Näherungsmethode (Ba46) bestimmten sie außerdem die Energievariation des Querschnitts (für 2p-Elektronen), den sie auf das Mittel der Werte bei der Ionisationsgrenze normierten. Bei der Photonenenergie 19,1 eV erhalten sie den Querschnitt 10,8 Mb (vgl. EW55). DALGARNO und PARKINSON (DP60) modifizierten die Methode von Bates und dehnten die Querschnitts-Kalkulation (unter Einbeziehung der Absorption durch Innenschalen-Elektronen) zu größeren Energien hin aus. Der niederenergetische Teil ihrer Kurve ist in Abb.18 dargestellt worden. Die hier ausgeprägten Diskontinuitäten der L_I- Absorptionskanten sind in den Kalkulationen durch HENRY (He66) nur schwach ausgebildet. Henry benutzte Hartree-Fock-Funktionen sowohl für den Grund- als auch für den Kontinuumszustand und kalkulierte im Bereich bis 136 eV die Querschnitte für 2p- und 2s-Elektronen-Ejektion in DL-sowie DG-Näherung. Bei 19,1 eV erhält er σ_{DL} = 12,4 Mb. Die σ_{DG}-Kurve verläuft unterhalb derjenigen für die σ_{DL}-Werte, die wiederum etwas kleiner sind als meine $1/2\sigma(N_2)$-Werte: Bei 82,7 eV (150 Å) steht der experimentelle Wert 1,51 Mb einem σ_{DL}-Wert von etwa 1,45 Mb gegenüber; letzteren entnahm ich wie die meisten anderen theoretischen Angaben veröffentlichten graphischen Darstellungen.
In der durch Bates formulierten Methode wird die Kopplung zwischen den Endzuständen vernachlässigt und die "core relaxation" nur näherungsweise erfaßt. Die Kopplung der durch Zustand des resultierenden Ions und Bahndrehimpuls des ejizierten Elektrons charakterisierten Endzustands-Kanäle berücksichtigte HENRY (He68) bei der Kalkulation der Querschnitte für die Stickstoff-2p-Elektronen. Wenn Ionen-und Atomrumpf-Orbitale nicht orthogonal sind, treten zudem in den Vielkanal-Ausdrücken Terme auf, die der Ejektion eines 2s-Elektrons infolge des (virtuellen) Übergangs eines äußeren 2p-Elektrons auf das 2s-Orbital entsprechen (HL67). Die beiden Korrekturen führen zu einem Zusammenrücken der σ_{DL}- und σ_{DG}-Kurve. Unter Verwendung der unkorrigierten Querschnitte für die 2s-Elektronen (He66) erhielt Henry den in Abb.18 reproduzierten Verlauf. Offenbar haben die Korrekturen für größere Energien eine Anhebung der Kurven bewirkt, anders als in der Nähe der Ionisationsgrenze ^3P. Meine $1/2\ \sigma(N_2)$-Kurve liegt nun zwischen der DL- und

der DG-Kurve, denen man an der Kalkulationsbereichsgrenze bei 82,7 eV (150 Å) die Werte σ_{DL} = 1,91 Mb und σ_{DG} = 1,29 Mb entnehmen kann.

Die unbefriedigende Diskrepanz zwischen der DL- und DG-Kalkulation, wie sie auch bei einer so entwickelten Methode wie der von Henry (und LIPSKI) auftritt, ist wie erwähnt auf den Näherungscharakter der verwendeten Wellenfunktionen zurückzuführen, die eben nur gute Näherungen in bezug auf die Energie, nicht aber den Photoionisationsquerschnitt darstellen. Nur die Wellenfunktionen und damit die Photoionisationsquerschnitte von atomarem Wasserstoff sind exakt bestimmbar. STOBBE (St30) benutzte näherungsweise wasserstoffähnliche Wellenfunktionen zur Herleitung von Absorptionsformeln auch schwererer Elemente. Dabei wird angenommen, daß die Photoionisation ein Einelektronenprozeß ist und sich das aktive Elektron vor und nach der Ionisation in einem abgeschirmten Coulombfeld bewegt. Der Querschnitt für ein Elektron irgendeiner Unterschale des Atoms läßt sich daher aus dem Querschnitt für Wasserstoff herleiten. Die Kurven des totalen Querschnitts zeigen ungefähr das $Z^4\lambda^3$-Verhalten. Die Wasserstoffapproximation ist jedoch nur für große Photonenenergien (>1 keV) realistisch. Auf der Basis einer modifizierten Stobbe-Theorie kalkulierte BEARDEN (Be66) Querschnitte u. a. für Stickstoff, von denen zwei in den durch Abb.18 erfaßten Energiebereich fallen.

Bei der Beschreibung der Photoionisation höherliegender Elektronenschalen, im Bereich des XUV, versagt das wasserstoffähnliche Modell. Eine Verbesserung bringt - immer noch im Rahmen des Einelektronmodells - die Verwendung eines "angemessenen" nicht-wasserstoffähnlichen (für alle Elektronen einer gegebenen Unterschale gemeinsamen) Zentralfeldes. COOPER (Co62) hat solche Kalkulationen in der "unrelaxed ionic core" Näherung durchgeführt, d.h. unter der Annahme, daß die Überlappungsintegrale der passiven Elektronen in Anfangs- und Endzustand exakt Eins sind. Dabei wird auch angenommen, daß sich das ionisierende Elektron sowohl vor als auch nach der Ionisation im gleichen effektiven Zentralfeld bewegt, d.h. die Kontinuumswellenfunktionen Eigenfunktionen des selben Zentralpotentials sind wie diejenigen des Anfangszustands. Dann aber führt die DL- und die DG-Form des (radialen) Matrixelementes auch zum selben Resultat. McGUIRE (McG68) hat für ein solches Modell die Photoionisationsquerschnitte von Helium bis Xenon (im Energiebereich

bis zum Zehnfachen der 1s-Bindungsenergie) berechnet. Seiner extensiven Untersuchung wurden die Werte $\sigma(N)$ für die Abb.18 entnommen. Die Näherung stimmt für mittlere und höhere Energien gut mit den experimentellen Daten überein.
Die "unrelaxed ionic core" Methode erscheint zunächst als Rückschritt gegenüber den "relaxed ion" Kalkulationen (Bates, Henry, ...). Allerdings ist das beste effektive Potential vom Standpunkt der Photoionisations-Berechnungen weder das Feld des einen noch das des anderen Ions, sondern ein Mittelding (Co62). Außerdem werden Austauscheffekte bei der Bestimmung der Wellenfunktion zwar explizit ignoriert, sind aber in dem (z.B. semiempirischen) Zentralpotential (s. Abschn. 5.4) anteilweise enthalten. Das Modell vernachlässigt jedoch völlig die Elektron-Elektron Korrelationen, die einen großen Einfluß auf die Photoionisationskurven bei kleinen Elektronenenergien oberhalb der Ionisationsgrenzen haben können (s. Abschn. 5.3 und 5.4). Die Autoren der Modellkalkulationen deklarieren diese daher ausdrücklich als eine erste Näherung. Bei nachträglicher Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen (s. ACS67, BEL67, allerdings nicht für Stickstoff) könnten die experimentellen Kurven noch besser durch die theoretischen repräsentiert werden.

5.3 Totale Photoionisationsquerschnitte von Krypton

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit für die Photoabsorption in Krypton waren bereits in Abschn. 4.3 vorhandenen Literaturangaben gegenübergestellt worden. Die doppeltlogarithmischen Abbildungen 19 und 20 umfassen noch einmal meine Meßpunkte für die Photoionisationsquerschnitte, ergänzt durch Ergebnisse von SAMSON (Sa66) auf der niederenergetischen Seite und durch den einzelnen Meßpunkt von DERSHEM und SCHEIN (DS31) auf der hochenergetischen Seite jenseits meines Meßbereiches. Resonanzstrukturen (s. Abschn. 4.3) wurden ausgespart.
Die energetische Lage der $N_{III}(^2P_{3/2})$-, $N_{II}(^2P_{1/2})$- und $N_I(^2S_{1/2})$-Absorptionskante bei 13,999; 14,665 bzw. 27,514 eV wurde den Ergebnissen der optischen Spektroskopie entnommen (Mo49). Die Bestimmung der M_V- und M_{IV}-Kantenenergien zu 93,769 bzw. 94,988 eV wird in Abschn. 6.2 geschildert. Für die M_{III}-Kante geben WATSON und MORGAN (WM69) den Wert 215,0 eV an, und gestützt auf ihre Veröffent-

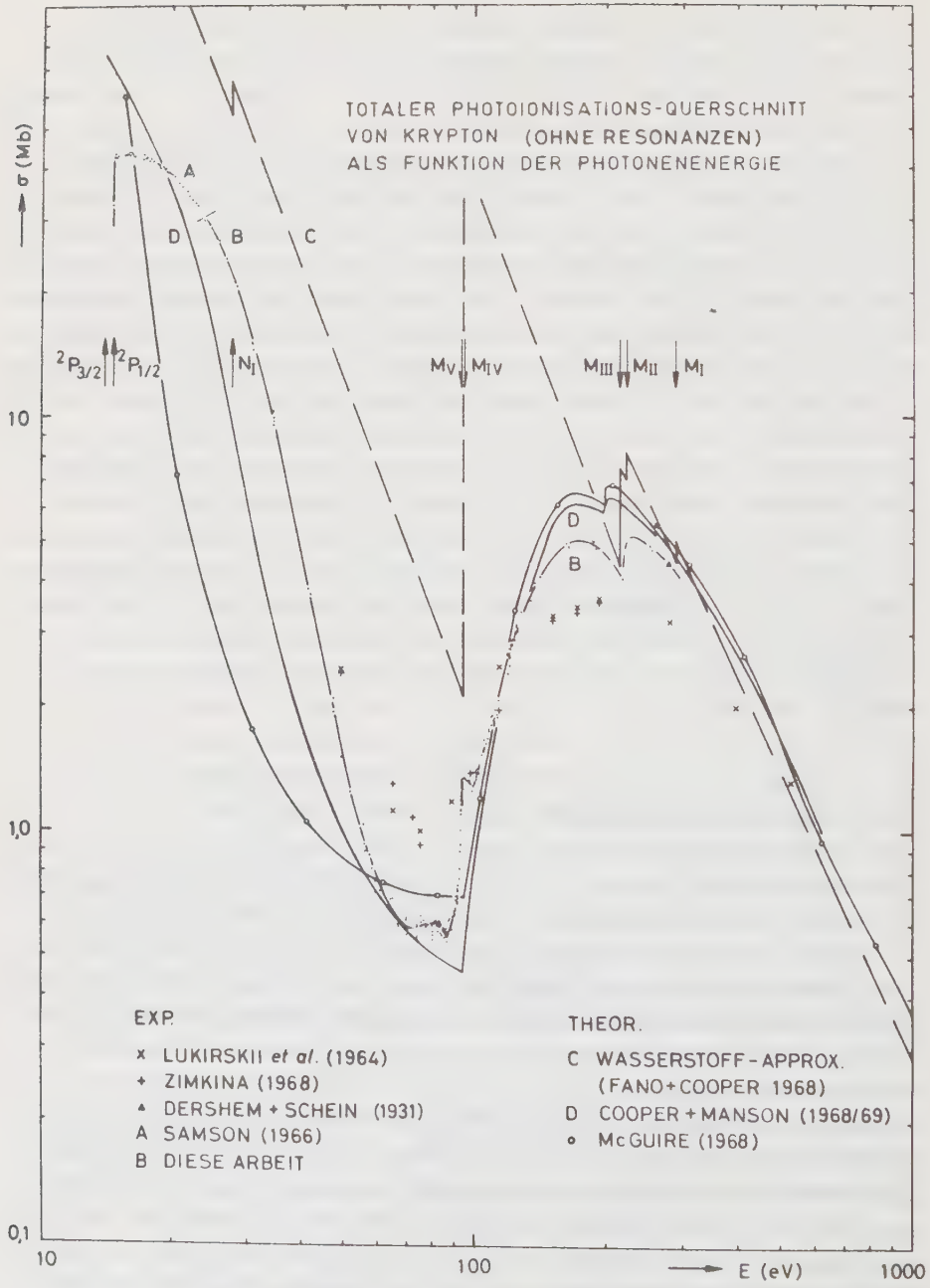
TOTALER PHOTOIONISATIONS-QUERSCHNITT
VON KRYPTON (OHNE RESONANZEN)
ALS FUNKTION DER PHOTONENENERGIE
σ (Mb)
10
1,0
0,1
10
100
E (eV)
1000
A
B
C
D
$^2P_{3/2}$
$^2P_{1/2}$
N_I
M_V
M_{IV}
M_{III}
M_{II}
M_I
EXP.
× LUKIRSKII et al. (1964)
+ ZIMKINA (1968)
▲ DERSHEM + SCHEIN (1931)
A SAMSON (1966)
B DIESE ARBEIT
THEOR.
C WASSERSTOFF-APPROX. (FANO+COOPER 1968)
D COOPER + MANSON (1968/69)
o McGUIRE (1968)

Abb. 19

lichung läßt sich für die M_{II}-Kante der Wert (222,5 ± 0,3) eV herleiten. (Die Autoren beobachteten absorptionsspektroskopisch die erste Resonanz einer gegen die M_{II}-Kante konvergierenden Serie. Es besteht die hier akzeptable Möglichkeit, unter Verwendung des Ionisationspotentials des $5s\ ^2S$-Niveaus von RbI bzw. KrI (Mo52) die Kantenlage zu bestimmen (vgl. Abschn. 6.1). Der oben angegebene Fehler ist derjenige der experimentell bestimmten Resonanzenergie und erheblich größer als die Unsicherheit der Extrapolation.) Der elektronenspektroskopische Wert für die M_I-Kante liegt etwa bei 293,5 eV (Si68 Abb.13), auch die L_{III}-, L_{II}- und L_I-Kante bei 1674,8; 1727,2 bzw. 1921,2 eV wurde photoelektronenspektroskopisch fixiert (Kr65). Die K-Kante, schließlich und der Vollständigkeit halber, liegt bei 14.325,6 eV (BB67).

Die Energievariation des Photoionisationsquerschnitts von Krypton weicht stark ab von einem wasserstoffähnlichen Verhalten (Kurve C in Abb. 19). Über ein flaches Maximum hinter der $P_{1/2}$-Ionisationsgrenze fällt die empirische Photoionisationskurve (A, B) mit wachsender Photonenenergie zunächst steil ab, durchläuft eine Mulde und erfährt im Bereich der $M_{IV,V}$-Kanten einen Absorptionssprung. Jenseits der M_{IV}-Kante fällt die Kurve zwar zunächst wieder ab, steigt dann aber oberhalb von 98,5 eV "anormal" zu einem breiten Maximum bei 177 eV auf. Dieses Maximum liegt (82 ± 2) eV oberhalb der $M_{IV,V}$-Kante und fällt nicht mit irgendeiner anderen Absorptionskante zusammen.

Den weiteren Verlauf kann man trotz der oberhalb von 280 eV (DS31) bzw. 525 eV (LBZ64) ganz fehlenden Meßpunkte anhand theoretischer Vorhersagen (s. Abschn. 5.4) erahnen: Die Kurve fällt wieder ab und folgt nach einem Absorptionssprung an der $M_{II,III}$-Kante weiter dem Abwärtstrend. Das Kurvenbild wird immer wasserstoffähnlicher.

Einelektronenmodell-Kalkulationen in "unrelaxed ionic core" Näherung, die von MANSON und COOPER (MC68) sowie McGUIRE (McG68) über den gesamten hier diskutierten Energiebereich u.a. für Krypton ausgeführt wurden, geben den empirischen Verlauf relativ gut wieder. (In Ermanglung numerischer Angaben habe ich die Kurve von Cooper und Manson aus zwei für eine Übertragung leider ungünstigen graphischen Darstellungen (CM68, CM69) in die Abb. 19 transponiert.) Die experimentellen Werte der LUKIRSKII-Gruppe weichen von meinen Ergebnissen systematisch ab und entsprechen den Kal-

kulationen erheblich weniger als letztere. Manson und Cooper kalkulierten für das "anormale" Maximum des totalen Absorptionsquerschnittes 6,1 Mb. Der interpolierte Maximalwert der im Rahmen vorliegender Arbeit erhaltenen Querschnitte beträgt (5,0 ± 0,1) Mb. Lukirskii et al. (LBZ64) gaben in der Nähe ihres Kulminationspunktes einen Querschnitt von 3,64 Mb (bei 192,7 eV) an. Die Überschätzung des empirischen Maximums durch die Modellkalkulationen ist für letztere charakteristisch. Sie geht auf die Vernachlässigung der Elektronenkorrelations- Effekte zurück. Diese lassen in Kantennähe eine "Verschmierung" der theoretischen Konturen der Photoionisationskurve erwarten. In Abb. 19 werden ferner Verschiebungen der absoluten energetischen Positionen der theoretischen Maxima und Kanten gegenüber den experimentellen Angaben sichtbar. Soweit nicht durch die Zeichenungenauigkeit der Originaldarstellungen bedingt, ist die mangelnde Koinzidenz möglicherweise die Folge der Verwendung kalkulierter Einelektronenenergien (-Eigenwerte) als Ionisationsenergien gemäß dem Koopmannschen Theorem. Diese fallen jedoch allgemein größer aus als die empirischen Ionisationspotentiale, während es für die $M_{II,III}$-Kante von Krypton der Abb.19 zufolge umgekehrt sein müßte. Die übrigen Abweichungen zwischen Modellkalkulation und experimenteller Kurve werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

Maxima des geschilderten "anormalen" Typs sind charakteristisch für die Photoionisation im XUV (s. Fa66). Sie stehen im Gegensatz zu der für große Photonenenergien kennzeichnenden monotonen Absorptions-abnahme oberhalb jeder Absorptionskante. Die theoretischen Arbeiten zeigen, daß diese starken Maxima zurückzuführen sind auf die Zentrifugalbarriere bei Elektronenübergängen in Kontinuumszustände mit hohem Bahndrehimpuls (etwa l=3). Bei Krypton handelt es sich um den Übergang eines 3d-Innenschalenelektrons in das f-Kontinuum (s. Abschn. 5.4). Ein modifiziertes Verhalten zeigt derselbe, ebenfalls beobachtete Übergang in Xenon (De68). Ein ähnlich ausgeprägtes Maximum wurde erstmals bei der Photoionisation von 4d-Elektronen in Xenon beobachtet und gedeutet (Ed64a + Co64). Solche Maxima sind jedoch nicht auf freie Atome beschränkt. Die Störungen durch das Kristallfeld in Festkörpern sind klein verglichen mit der Zentrifugalbarriere. Nur in den Energiebereichen knapp oberhalb jeder Photoionisations-Kante haben die Bandstrukturen in den Festkörpern einen merklichen Einfluß auf den Photo-

ionisationsquerschnitt (Kantenfolgestrukturen, z.B. für Xe 4d-Elektronen s. HKS69). Für Photoelektronen mit kinetischen Energien von 40 eV und mehr weicht deren Wellenfunktion jedoch nur noch wenig von der des freien Elektrons ab. Maxima der 4d→εf Übergangswahrscheinlichkeit wurden beobachtet für Sn, Fe, Pb (LZG66) (für Sn siehe auch CMHA66 und HKSS68), die Seltenen Erden (ZFGZ67) sowie Jod in Alkalijodiden (FGB69). Der entsprechende Einfluß der 4f→εg Übergänge in Gold auf den Verlauf des totalen Photoionisationsquerschnitts wurde ebenfalls beobachtet (JM66).
Allerdings ist die Stärke des Effekts außer vom Bahndrehimpuls noch von anderen Parametern der Atomstruktur abhängig (MC68, CF69). Eine ausführliche Plausibilitätsbetrachtung der (theoretischen) Querschnitte vorallem für 3d-Photoionisation stellten Manson und Cooper (MC68) für eine Reihe von Elementen auf "strategischen Positionen" des Periodensystems an. Insbesondere auf ihre Arbeit greife ich im folgenden Abschnitt zurück.

5.4 Partielle Photoionisationsquerschnitte von Krypton

Eine Analyse der Energievariation des totalen Photoionisationsquerschnitts führt zu Aussagen über die Superposition der verschiedenen partiellen Querschnitte. Kalkulierte Energieverteilungen partieller Querschnitte von Krypton werden in Abb.20 dem experimentellen Verlauf des totalen Querschnitts gegenübergestellt. Die theoretischen Angaben stammen zwar aus verschiedenen Arbeiten, sind jedoch wegen der Verwendung des gleichen Modells miteinander verträglich. Alle Kalkulationen erfolgten dabei im Rahmen des Einelektronenmodells in "unrelaxed ionic core" Näherung: Aus Gleichung (10) folgt als Querschnitt für die Photoionisation der durch die Quantenzahlen n und l charakterisierten kompletten Unterschale

$$(11) \qquad \sigma_{nl}(\varepsilon) = \frac{4\pi\alpha a_o^2}{2} \frac{N_{nl}(\varepsilon-\varepsilon_{nl})}{2l+1} \left[l R^2_{\varepsilon,l-1} + (l+1) R^2_{\varepsilon,l+1} \right]$$

worin ε_{nl} Bindungsenergie für ein Elektron in der Unterschale
N_{nl} Zahl der Elektronen in der Unterschale (n,l)
ε Energie des ionisierten Elektrons

Die radialen Matrixelemente sind (in Dipollängen-Form)

$$(12) \qquad R_{\varepsilon,l\pm1} = \int_0^\infty P_{nl}(r)\, r\, P_{\varepsilon,l\pm1}(r)\, dr$$

worin $P_{nl}(r)$ und $P_{\varepsilon,l\pm1}(r)$ die Lösungen der radialen Schrödingergleichung

$$(13) \qquad \left(\frac{d^2}{dr^2} + E + V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{El}(r) = 0 \qquad \text{mit } E = \varepsilon,\ \varepsilon_{nl}$$

sind und die entsprechenden Normierungsbedingungen erfüllen (s. MC68). Das Zentralpotential hat die asymptotischen Werte

$$V(r) \xrightarrow[r\to 0]{} \frac{2Z}{r} \quad \text{und} \quad V(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{2}{r}$$

Bei V o r g a b e eines angemessenen Zentralpotentials V(r) werden die Lösungen P_{nl}, $P_{\varepsilon,l+1}$ und $P_{\varepsilon,l-1}$ der Schrödingergleichung (13) in das Matrixintegral (12) eingesetzt. Die Matrixelemente liefern dann über Gleichung (11) die partiellen Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{nl}(\varepsilon)$. Diese Unterschalenquerschnitte bestehen nach Gl. (11) aus zwei Anteilen, einer für den Übergang $nl\to\varepsilon(l-1)$, der andere für $nl\to\varepsilon(l+1)$. Abgesehen vom Faktor $\varepsilon-\varepsilon_{nl}$ ist die Energieabhängigkeit jedes dieser Teilquerschnitte gegeben durch diejenige des Matrixelementes. Sie wird also bestimmt durch die mit r gewichtete Überlappung der Wellenfunktionen für den Grund- und Kontinuumszustand und damit durch die Energieabhängigkeit der Kontinuumswelle.

Die Abhängigkeit wird im folgenden verbalisiert für den hier interessierenden Fall des $3d\to\varepsilon f$ Übergangs in Krypton: Für die Nullenergie des ins f-Kontinuum ejizierten Elektrons ist der Überlapp zwischen der knotenlosen 3d-Radialwellenfunktion und der εf-Wellenfunktion infolge zentrifugaler Abstoßung der f-Welle sehr klein. Das bedeutet einen kleinen Wert des Matrixelementes und damit einen kleinen Partialquerschnitt an der $M_{IV,V}$-Kante. Bei wachsender kinetischer Energie des Photoelektrons dringt die f-Welle in die Zentrifugalbarriere und damit in das Atom ein: Überlapp und Querschnitt wachsen. Für Elektronenenergien von etwa 80 eV (MC68) erreicht der 1. Knoten der εf-Wellenfunktion denjenigen Kernabstand r, bei dem die 3d-Wellenfunktion wesentlich von Null verschieden ist: Negative Anteile im Matrixintegral reduzieren nun dessen Größe um so mehr, je weiter die f-Welle mit wachsender Energie in den Atomrumpf hinein kontrahiert. Der Querschnitt für den $3d\to\varepsilon f$ Übergang durchläuft also ein "anormales" Maximum.

Die (im folgenden skizzierten) Modellkalkulationen vernachlässigen

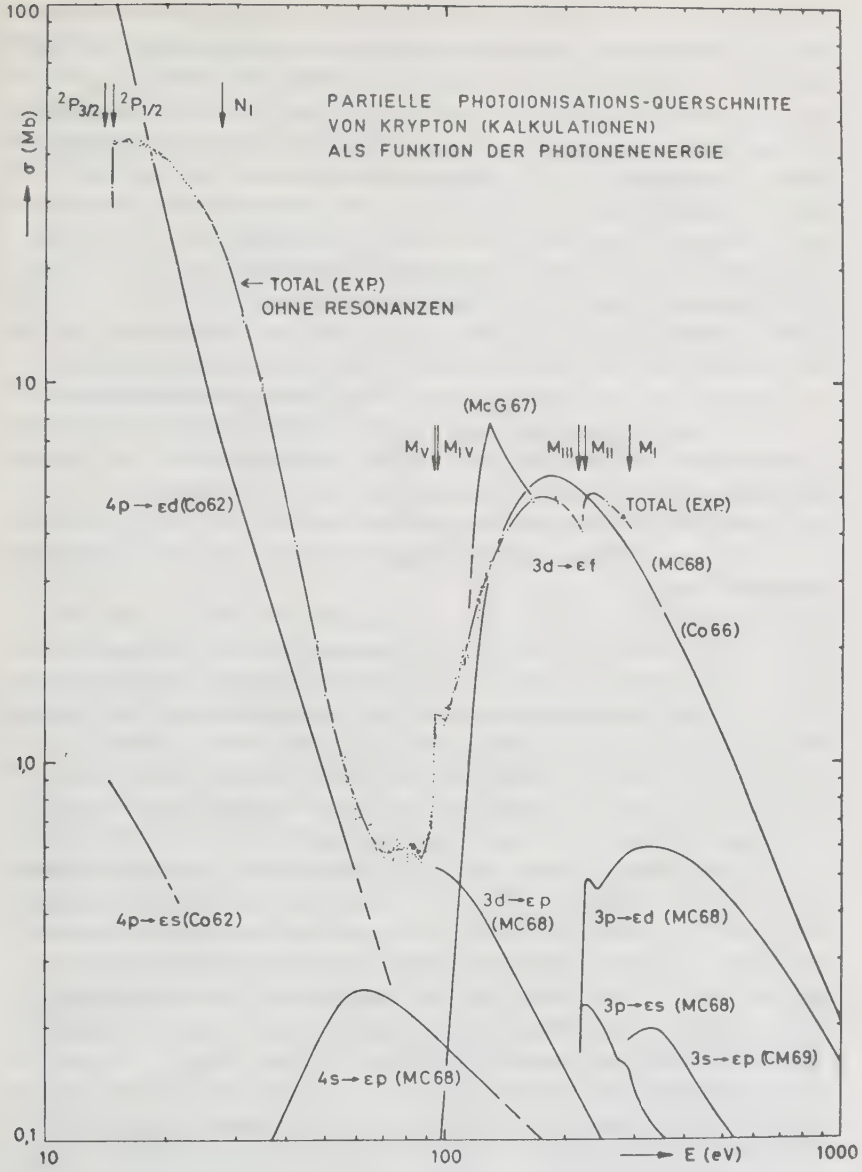
PARTIELLE PHOTOIONISATIONS-QUERSCHNITTE
VON KRYPTON (KALKULATIONEN)
ALS FUNKTION DER PHOTONENENERGIE
σ (Mb)
100
10
1,0
0,1
10
100
1000
E (eV)
$^2P_{3/2}$
$^2P_{1/2}$
N_I
← TOTAL (EXP.)
OHNE RESONANZEN
(McG 67)
M_V
M_{IV}
M_{III}
M_{II}
M_I
4p → εd (Co62)
TOTAL (EXP.)
3d → εf
(MC68)
(Co66)
4p → εs (Co62)
3d → εp
(MC68)
3p → εd (MC68)
3p → εs (MC68)
3s → εp (CM69)
4s → εp (MC68)

Abb. 20

den Elektronenspin und trennen daher den Partialquerschnitt auch nicht in die beiden Korrelate der Spin-Bahn-Aufspaltung. In Abb.20 wurden die theoretischen Kurven auf den Mittelwert der M_{IV}- und M_V-Kantenenergie bezogen. Es wäre jedoch möglich, den Querschnitt für den 3d→εf Übergang (und entsprechend die anderen Übergänge) etwa im Verhältnis 3:2 der statistischenGewichte der Ionenenzustände (genauer wohl 2,64:2, s. Si68 Abb.13) aufzuteilen und diese individuellen Beiträge zum Partialquerschnitt zu den korrespondierenden Kanten M_V bzw. M_{IV} hin zu verschieben.

Eine Kalkulation des 3d→εf Querschnitts stammt von MANSON und COOPER (MC68). Sie verwendeten Herman-Skillman-Potentiale (HS63) zur Beschreibung des Zentralfeldes. Den Maximalwert erreichen die errechneten Partialquerschnitte für die Elektronenenergie 88 eV, in guter Übereinstimmung mit der energetischen Lage des (interpolierten) Maximums meiner Absorptionskurve bei (82 ± 2) eV oberhalb der $M_{IV,V}$-Kante. Kalkulationen mit HS-Potentialen hat auch COMBET-FARNOUX (CF67) ausgeführt: zwar nicht für $_{36}Kr$, aber doch für $_{37}Rb$, dessen 3d→εf Übergang demnach ein kryptonanaloges Verhalten zeigt.

Den Querschnitt für den 3d→εf Übergang in Krypton hat dagegen auch McGUIRE (McG67) kalkuliert. Er verwendete ein semiempirisches parametrisiertes Potential, dessen einziger Parameter durch Vergleich der Quantendefekte diskreter Energieniveaus des Modells mit den experimentellen Daten festgelegt wurde. Das Potential für Krypton wurde mit Daten der np-Niveaus (CM64a, vgl. Abschn. 6.2) gefittet. Die Abweichung der kalkulierten Querschnitte von den Implikationen der experimentellen Totalquerschnitte (s. Abb. 20) liegt an der spezifischen Natur der knotenlosen 3d-Orbitale, die ein genaueres (inneres) Potential voraussetzen. In einer jüngeren Arbeit hat McGuire (McG68) die Zahl der verwendeten Parameter erhöht. Er fittet diesmal mit den Modelleigenwerten von Herman und Skillman, benutzt also modifizierte HS-Potentiale. Die so ermittelten totalen Photoionisationsquerschnitte entsprechen etwa denen von Manson und Cooper (s. Abb. 19).

Den zweiten Beitrag zum 3d-Querschnitt liefert der Übergang 3d→εp. Der Übergang in das p-Kontinuum ist am wahrscheinlichsten für kleine Elektronenenergien (vgl. Abschn. 6.1). Für größere Energien ist er jedoch mehr als eine Größenordnung unwahrscheinlicher als der Übergang in das f-Kontinuum (MC68). Dieses läßt sich wieder

durch Diskussion des Überlapps plausibel machen.
Der totale Photoionisationsquerschnitt stellt zwischen der $M_{IV,V}$- und $M_{II,III}$-Kante im wesentlichen die Superposition der beiden 3d-Querschnitte dar und deren gegensätzliche Energieabhängigkeit führt zur Existenz eines flachen Minimums der Absorptionskurve in der Nähe der $M_{IV,V}$-Kante (s. Abb. 16 und 20). In Abb. 16 folgt dem Minimum eine Struktur, die offenbar der simultanen 3d4p-Anregung bzw. -Ionisation zuzuschreiben ist (s. Abschn. 4.3). Elektronenspektroskopisch wurde (allerdings für größere Photonenenergien) ein erheblicher Anteil der Mehrfachionisationen (z.B. der 3dN-Ionisation) an der Gesamtzahl der 3d-Photoionisationsereignisse festgestellt (Kr69). Das zeigt die Bedeutung der in den Modellkalkulationen vernachlässigten Elektronenkorrelationen.
Das Verhältnis der Querschnitte der beiden 3p-Übergänge (MC68) ist dem der 3d-Übergänge vergleichbar. Die 3p-Querschnitte führen zu einem Absorptionssprung an der $M_{II,III}$-Kante, der im interpolierten Verlauf des hochenergetischen Endes der Absorptionskurve vorliegender Arbeit berücksichtigt wurde. Dieser impliziert allerdings einen größeren Wert für das Verhältnis der 3p- und 3d-Querschnitte, als es den Modellrechnungen entspricht. Tatsächlich erhielt auch KRAUSE (Kr69) für die C K_α-Strahlung (277 eV) elektronenspektroskopisch einen Verhältniswert 0,33 gegenüber dem theoretischen Wert 0,18 (CM69).
Der einfache energetische Verlauf der 3s- und 4s-Ionisation wurde für die Abb. 20 ebenfalls der Arbeit von Manson und Cooper entnommen. Der niederenergetische Teil der Photoionisationskurve (zwischen der $P_{1/2}$-Grenze und der $M_{IV,V}$Kante wird im wesentlichen bestimmt durch den Querschnitt des $4p \rightarrow \varepsilon d$ Übergangs, der dem Querschnitt des $4p \rightarrow \varepsilon s$ Übergangs um mehr als eine Größenordnung überlegen ist. Eine Berechnung dieses Partialquerschnitts stammt von COOPER (Co62), der ein modifiziertes Hartree-Fock-Potential verwendete. Die Energieabhängigkeit des kalkulierten Querschnitts ergibt i.G. zum Experiment eine monoton abfallende Kurve, da erst die vernachlässigten Elektronen-korrelationseffekte den rapiden Abfall in Nähe der Ionisationsgrenze verschmieren. Die zwecks Übertragung in die Abb. 20 einer graphischen Originaldarstellung entnommene Kurve wird infolge der Zeichenungenauigkeit bei höheren Energien unsicher. Das Matrixelement (Co62) hat bei einer Elektronenenergie, die der Photonenenergie 47 eV entspricht, eine Nullstelle. Hier müßte also auch der Partialquerschnitt Null werden und danach ein

flaches Maximum überschreiten. Einer anderen Arbeit (CM69) kann für die Photonenenergie 100 eV ein Partialquerschnitt von 0,2 Mb und ein Abfall mit steigender Energie entnommen werden. Aus elektronenspektroskopischen Daten (Kr69, s.u.) folgt für den 4p-Querschnitt bei einer Photonenenergie von 277 eV unter Verwendung des totalen Querschnitts (DS31) der Wert 0,14 Mb.
Dieser oszillierende Verlauf wird nun im Bereich der empirischen Absorptionsmulde (zwischen 65 und 90 eV) überlagert von der Kurve der $4s \rightarrow \varepsilon p$ Übergangswahrscheinlichkeit. Diese Superposition erklärt die Existenz und vermutlich auch die Feinstruktur (s. Abb. 20) der Mulde.
Aber erst die direkte Messung der Partialquerschnitte ermöglicht den direkten Test der spezifischen Ergebnisse der Modellrechnungen. Solche Partialquerschnitte liefert, wenn auch nur auf relativer Basis, die Spektroskopie der Photoionen bzw. -elektronen. Derartige Messungen (relativer) Partialquerschnitte von Krypton wurden bisher lediglich am Rande des hier diskutierten Energiebereichs durchgeführt. KRAUSE und CARLSON (KC66) haben für Photonenenergien oberhalb von 100 eV aus den Ionenladungsspektren nach Photoionisation die Verteilung der Initialvakanzen der M-Schale von Krypton rekonstruiert. Die komplizierte Reorganisation dieser Vakanzen erlaubt nur semiempirische Abschätzungen der relativen Partialquerschnitte.
Geeigneter sind elektronenspektroskopische Untersuchungen. KRAUSE (Kr69) ermittelte für 11 Photonenenergien zwischen 277 und 1487 eV die Verhältnisse zwischen den Partialquerschnitten aus den Energiespektren der im rechten Winkel zum Photonenstrahl ejizierten Elektronen. Für die C K_α-Strahlung (277 eV) erhielt er folgende Werte:

$$\sigma_{4p}:\sigma_{4s}:\sigma_{3d}:\sigma_{3p}:\sigma_{3s} = 4 : 2{,}5 : 100 : (33 \pm 12) : 0 .$$

Bei 1000 eV ist $\sigma_{3d} \approx \sigma_{3p}$, während der Anteil der N-Schalen-Ionisation am Totalquerschnitt noch etwa 6 % beträgt. Diese Ergebnisse entsprechen den theoretischen Verhältnissen für 90°-Elektronen recht gut (CM69).
Im niederenergetischen Bereich existiert eine Reihe von elektronenspektroskopischen Messungen, in denen das Verhältnis der Partialquerschnitte für die Erzeugung von Kryptonionen im $P_{3/2}$- und $P_{1/2}$-Zustand ermittelt wurde. SAMSON und CAIRNS (SC68), die auch einen Überblick über die einschlägige ältere Literatur geben, bestimmten das Verhältnis zu 1,79 für den Bereich zwischen der Ionisationsgrenze $P_{1/2}$ (14,7 eV) und 28,2 eV. Das Verhältnis ist konstant,

weicht allerdings von dem Verhältnis der statistischen Gewichte der Ionenzustände ($P_{3/2}$ und $P_{1/2}$) ab. Samson und Cairns beobachteten zudem die relativ kleine Zahl der ejizierten 4s-Elektronen. Deren Anteil an der Gesamtzahl der Photoelektronen beträgt bei 29,8 eV 4 %. (Die Diskrepanz zum theoretischen Wert 0,4 % (MC68) ist apparativ bedingt.)

5.5 Undulation des Photoionisationskontinuums von mol. Stickstoff

Wie schon betont wurde, ist das Photoionisationskontinuum von molekularem Stickstoff oberhalb von 24 eV moduliert: In der zu größeren Energien hin abfallenden Kurve machen sich "Schultern" bemerkbar (s. Abb. 11, 12, 13, 17). Die Maxima der Abweichungen liegen etwa bei 29, 50, 95 und 140 eV.

Bei der offenbar verzerrten Absorptionskurve von ASTOIN und GRANIER (AG57) treten die Schulternansätze zwischen 24 und 77 eV als drei ausgeprägte Diskontinuitäten in Erscheinung: Die erste bei 24,8 eV wird dem Appearencepotential für die dissoziative Ionisation $N_2X^1\Sigma_g^+ \rightarrow N^+(^3P) + N(^4S^o)$ zugeordnet, das später WEISSLER et al. (WSOC59) massenspektrometrisch zu 24,3 eV bestimmten. Tatsächlich steigt der betreffende Partialquerschnitt langsam an, erreicht mit etwa 0,2 Mb bei 26 eV ein Maximum und bleibt dann (innerhalb des untersuchten Bereichs bis 31 eV) näherungsweise konstant (WSOC59). Der totale Querschnitt beträgt jedoch etwa 22 Mb, und der partielle Querschnitt für dissoziative Ionisation ist also viel zu klein, um den Absorptionsanstieg (einige Megabarn) zu erklären.

Astoin und Granier deuten die beiden anderen (scheinbaren) Diskontinuitäten (bei 42 bzw. 66 eV) als Grenzen für Doppelionisation bzw. für dissoziative Doppelionisation. Eine weitere Doppelionisationsgrenze glauben die Autorinnen bei 48,5 eV zu erkennen. Aber auch für die so interpretierten Partialkontinua gilt wahrscheinlich das gleiche wie für das Absorptionskontinuum der dissotiven Einfachionisation: sie sind viel zu flach, als daß sie sich im spektralen Verlauf des totalen Absorptionsquerschnitts bemerkbar machen könnten. Allerdings haben DORMAN und MORRISON (DM63) in Elektronenstoßexperimenten tatsächlich zwei Doppelionisationsgrenzen bei 42,7 und 43,8 eV beobachtet, und STAHLHERM et al. (SCHM69) identifiziertenin Augerelektronen-Spektren sechs

N_2^{++}-Zustände, die mit Ionisationspotentialen zwischen 43,5 und 52 eV korrespondieren, sowie einen Zustand, der auf zweifache Ionisation des $(2\sigma_g)$-Orbitals in N_2 (96,5 eV) zurückzuführen ist. Zahlreiche Doppelionisations-Potentiale im Bereich um 45 eV wurden zudem theoretisch vorhergesagt (HM61, Hu62, CSW66). Auch die Ionisationskammer-Messungen durch SAMSON und CAIRNS (SC65) erfassen die beiden ersten Schultern. Diese sind hier allerdings sehr viel schwächer ausgeprägt als in der zuvor diskutierten Arbeit (AG57). Mit den Werten von Samson und Cairns stimmen die Meßwerte der vorliegenden Arbeit gut überein. Letztere liefert zudem weitere, wenn auch noch schwächere Abweichungen vom semiempirisch plausiblen Verlauf des Photoionisationsquerschnitts bei höheren Energien mit Maxima (etwa + 10 %) bei 95 und 140 eV. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich nicht um systematische Fehler (s. Anhang III).

Zur Erklärung der Schultern im Abwärtstrend der Photoionisationskurve (SC65) verweisen COHEN und FANO (CF66) auf die Interferenz, welche die aus dem Zweizentrenfeld des homonuklearen Moleküls hervorgehenden Elektronenwellen moduliert. Für die Photoionisation der K-Schale sagt die schon ältere Theorie von Kronig und Petersen eine komplizierte Abhängigkeit des Querschnitts σ(Mol.) vom Produkt aus Kernabstand und dem Betrage k des Wellenvektors der ejizierten Elektronen voraus. Diese Abhängigkeit bedeutet eine ausgeprägte Schwankung der theoretischen Photoionisationskurve für größere Elektronenenergien ($\sim$100 eV), in guter Übereinstimmung mit einigen Experimenten (s. B157 S. 365). Die Gültigkeit der Näherungslösung von Kronig und Petersen bleibt aber auf den einfachen Fall der K-Schalen-Ionisation beschränkt. Die hierfür bei Stickstoff erforderlichen Ionisationsenergien (> 409,5 eV) liegen außerhalb des Bereichs der hier diskutierten Erscheinungen, und zumindest im Bereich der ersten Schulter werden nur Elektronen der äußersten Molekülorbitale losgelöst (s. Tab. 1). Cohen und Fano haben daher in ihrer Plausibilitätsbetrachtung der von Samson und Cairns registrierten Schultern ein Molekülorbital-Verfahren gewählt. Sie kalkulierten den Photoionisationsquerschnitt für das Wasserstoffmolekülion in Bornscher Näherung: Der totale Ionisationsquerschnitt $\sigma(H_2^+)$ ist moduliert durch einen Term (sinkR)/kr, wie sich nach Summation der Partialquerschnitte über alle erlaubten azimutalen Quantenzahlen l des Kontinuumszu-

standes ergab (s. auch KM68, dagegen Bö68).
Die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ optischer Übergänge des einzelnen Atoms gilt nicht für Moleküle, weil Orbitaldrehimpuls auf die Molekülrotation übertragen werden kann. Für homonukleare zweiatomige Moleküle bleibt die Parität erhalten bei beliebigen ungeradzahligen Änderungen der azimutalen Quantenzahl ($\Delta l = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \ldots$). Die Quantenzahl l in der Grenzstruktur der vereinigten Atome ist $l = 0$ für das $3\sigma_g$-Orbital von N_2 und $l = 1$ für $1\pi_u$. Das $3\sigma_g$-Elektron kann also in die Kontinuumszustände εp, εf, εh usw. übergehen. Allerdings sind die Partialquerschnitte für Übergänge in Zustände mit höherem Orbitaldrehimpuls bei Photonenenergien in der Nähe des Ionisationspotentials klein: Wie im Falle des $3d \rightarrow \varepsilon f$ Übergangs in Krypton bereits diskutiert, verhindert für große l eine Zentrifugalbarriere die Überlappung der Kontinuumswellenfunktion mit der des Grundzustandes, solange die Energie ε des ejizierten Elektrons klein ist. Der Überlapp nimmt mit wachsendem ε zu und überschreitet ein Maximum. Die Energie, bei der Übergänge zu Kontinuumszuständen eines gegebenen l einsetzen, läßt sich abschätzen durch Gleichsetzen der kinetischen Energie des ejizierten Elektrons mit dem effektiven Potential (s. Gl. (13)) für r-Werte in der Nähe des Kernabstandes R:

$$\varepsilon_s + 2Z_{eff}/R - l(l+1)/R^2 = 0 \; . \tag{14}$$

Im Falle der $\Delta l = 3$ Ionisation des $3\sigma_g$-Orbitals von Stickstoff ($R = 2{,}07$ a.E., $Z_{eff} \approx 1$, $l = 3$) ergibt sich eine Schwellenenergie ε_s von 25,0 eV. Unter Berücksichtigung des Ionisierungspotentials (15,6 eV für $X^2\Sigma_g^+$) wäre der Anstieg des Partialquerschnitts also bei einer Photonenenergie von 41 eV zu erwarten. Die entsprechende Photonenenergie für $\Delta l = 3$ Übergänge der $1\pi_u$-Elektronen liegt bei 67 eV (CF66). Diese S c h ä t z werte stimmen erstaunlich gut mit der energetischen Lage der Diskontinuitäten in der Absorptionskurve von Astoin und Granier (42 und 66 eV) überein und ebenso mit dem allerdings nicht scharf definierten Ansatz der zweiten in der Arbeit von Samson und Cairns fixierten Schulter (42 eV). Zwischen 65 und 70 eV liegen auch die abgeschätzten Photonenenergien der $\Delta l = 3$ Schwellen für die stärker gebundenen $2\sigma_u$-Elektronen (Bindungsenergie 18,8 eV) und $2\sigma_g$-Elektronen (SCF LCAO Kalkulation der Bindungsenergie: 39,5 eV (Sc55)). Die in vorliegender Arbeit fixierten Schultern (Ansätze bei 83 bzw. 115 eV) bleiben also weiter ungedeutet.

Allerdings ist es fraglich, ob die Partialquerschnitte der Übergänge in die Zustände mit hohem Bahndrehimpuls überhaupt groß genug sind, um eine Erklärung der Modulation des totalen Querschnitts darstellen zu können. BATES und ÖPIK (Bö68) kalkulierten mit H_2^+-ähnlichen Wellenfunktionen die Photoionisation des $3s\sigma$-Zustandes eines einfachen homonuklearen Modellmoleküls ähnlich N_2 und O_2: Der $\Delta l = 1$ Übergang ist für kleine Energien der weitaus wahrscheinlichste. Wegen der Dipolauswahlregeln ($\Delta m = 0$ und ± 1) kommen nun aber für jedes Δl Übergänge zu σ- und π-Zuständen vor. Der Partialquerschnitt für $\Delta m = 0$ (und $\Delta l = 1$) erreicht nach leichtem Anstieg bei der Elektronenenergie 2 eV sein Maximum und fällt danach monton ab. Dagegen sinkt der Querschnitt für $\Delta m = 1$ mit wachsender kinetischer Elektronenenergie auf Null bei etwa 3 eV, steigt danach auf ein Maximum bei 14 eV und nimmt monoton ab. (Dieses Verhalten wird plausibel angesichts der Oszillation des Integranden im Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit, die zu mehrfachem Auslöschen des Matrixelementes führen kann.) Bei Superposition der beiden Partialquerschnitte für $\Delta l = 1$ ergibt sich nun tatsächlich eine Schulter der Photoionisationskurve. Überträgt man die Ergebnisse der Modellkalkulation auf die Ionisation des $3\sigma_g$-Orbitals von N_2 (erlaubte Zustände des ejizierten Elektrons: $\varepsilon\sigma_u$, $\varepsilon\pi_u$), so ergibt sich die Vorhersage des Schwellenwertes bei einer Photonenenergie von 18,5 eV und des Maximums des $3\sigma_g \rightarrow \varepsilon\pi_u$-Querschnitts (Übergang $\Delta l = 1$, $\Delta m = 1$) bei 29 eV. Tatsächlich liegt das beobachtete Maximum der ersten Schulter bei 29 eV, und offenbar hat der $3\sigma_g$-Ionisationsquerschnitt auch ein Minimum bei der Photonenenergie 18 eV (BC67). Die für große Elektronenenergien stärker ins Gewicht fallenden Übergänge in die f-Kontinua haben ein theoretisches Wahrscheinlichkeitsmaximum bei der Photonenenergie 150 eV. Ihr vorhergesagter Anteil am Ionisationsquerschnitt für den $3\sigma_g$-Zustand beträgt hier 50 %. Dem von mir beobachteten schwachen Maximum bei 140 eV entspricht allerdings ein absoluter Querschnitt von 1 Mb, der damit um zwei Größenordnungen über dem entsprechenden Wert der Modellkalkulation liegt. Der gemessene totale Photoionisationsquerschnitt besteht ja nicht nur aus dem Querschnitt für $3\sigma_g$-Ionisation, sondern setzt sich aus den Querschnitten aller konkurrierenden Ionisationskanäle zusammen.

SCHNEIDER und BERRY (SB69) haben für den Bereich zwischen der

ersten Ionisationsgrenze (15,6 eV) und 20,2 eV die Beiträge der Partialquerschnitte für die Ionisation sowohl des $3\sigma_g$- als auch des $1\pi_u$-Orbitals, die mit den N_2^+-Zuständen X bzw. A korrespondieren, kalkuliert. (Dem ejizierten $1\pi_u$-Elektron sind dabei die Kontinuumszustände $\varepsilon\sigma_g$, $\varepsilon\pi_g$, $\varepsilon\delta_g$ erlaubt.) Die Autoren ermittelten die Querschnitte der Molekülphotoionisation (TBD68) in Dipollängen- und Dipolgeschwindigkeitsform auf der Basis eines Einelektronen-Pseudopotential-Modells (SWTB69). Das "Pseudopotential" wurde durch ein semiempirisches Modellpotential approximiert (Quantendefekt-Methode). An der 2. Ionisierungsgrenze (A) ist danach der Querschnitt der $1\pi_u$-Ionisation etwa so groß wie derjenige der $3\sigma_g$-Ionisation und mit der Energie zunehmend überlegen. (Der experimentelle Wert für das Verhältnis bei 21,2 eV ist 1,28 (BET67).) Allerdings weichen diese ersten Kalkulationen noch stark von den experimentellen Befunden ab und geben insbesondere die empirischen Strukturen in der Energievariation des totalen und der partiellen Querschnitte nicht wieder: BLAKE und CARVER (BC67) haben den Verlauf des totalen Querschnitts zwischen 15,6 und 21,2 eV elektronenspektroskopisch in die relativen Partialquerschnitte für die Endzustände X, A und B zerlegt. Es zeigt sich, daß die $3\sigma_g$-Ionisation keineswegs dominiert. Der Verlauf der Partialquerschnitte ist kompliziert und enthält Maxima und Minima, die sich nur undeutlich im Gesamtquerschnitt widerspiegeln. Im Bereich der ersten Schulter (Maximum bei 29 eV) wird der totale Querschnitt bereits aus den fünf Partialquerschnitten für die Produktion von N_2^+ im Zustand X, A, B, D und C gebildet. Eine Diskussion t o t a l e r Photoionisationskurven für Moleküle, selbst scheinbar einfacher wie der von N_2, ist demnach kaum sinnvoll. Erst die elektronenspektroskopische Separation der partiellen Querschnitte konkurrierender Ionisationskanäle und die Bestimmung der dazugehörigen Appearencepotentiale ermöglicht einen diskutablen Vergleich mit den voraussichtlich zunehmend realistischeren Kalkulationen.

6. Bindungsenergien der 3d-Elektronen in Krypton

6.1 Absorptions-Resonanzen im Vorbereich der $M_{IV,V}$-Kanten

Wie bereits angedeutet (Abschn. 4.3) konvergieren zwei Serien von "enhanced-absorption-type" Resonanzen gegen die M_{IV}- bzw. M_V-Kante von Krypton. Abb. 21 zeigt die selektive Absorption im Kantenvorbereich. Die einzigen Vergleichswerte in absoluten Einheiten von ZIMKINA (Zi68) wurden mit Röntgenbremsstrahlung als Untergrund gewonnen: Form und Lage des spektralen Absorptionsverlaufs weicht von demjenigen der vorliegenden Arbeit ab. Den relativen Verlauf der Absorptionskoeffizienten im Bereich der instrumentell nicht voll aufgelösten Resonanzen gaben zuvor LUKIRSKII, ZIMKINA und BRYTOV (LZB64a) an. Außerdem wurden photographische Aufnahmen der diskreten Absorptionsspektren veröffentlicht (CM64a, CM65, MC66, GCMW69), zu denen Kontinuumsstrahlung als Untergrund verwendet wurde.

Eine Deutung der Spektren gaben CODLING und MADDEN (CM64a) sowie Lukirskii et al. (LZB64a). Bei passenden Photonenenergien unterhalb der Bindungsenergie kann ein 3d-Elektron auf hochliegende "optische" np-Niveaus angehoben werden (s.u.). Die beiden Seriengrenzen, die M_{IV}- bzw. die M_V-Absorptionskante, entsprechen der Loslösung eines 3d-Elektrons, bei der das Kryptonion im $^2D_{3/2}$- bzw. $^2D_{5/2}$-Zustand zurück bleibt.

Für die Breite Γ der ersten Resonanz (n = 5) jeder Serie erhalte ich den Wert (0,12 $\pm$ 0,02) eV; die Lebensdauer $\tau = \hbar/\Gamma$ des angeregten Zustands beträgt damit $5{,}5 \cdot 10^{-15}$ sec. Etwa den gleichen Wert hat auch die Lebensdauer der 3d-Schalen-Leerstelle in Krypton. Die Reorganisation von Innenschalenvakanzen vollzieht sich wegen der hohen Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge sehr schnell. Die Energiebreite des 1s-Niveaus in Krypton ist 2,1 eV (Sh40) infolge der großen Zahl konkurrierender Augerprozesse. Auch für das 3d-Niveau sind zahlreiche MNN-Augerübergänge energetisch möglich. Sie wurden elektronenspektroskopisch beobachtet: nach SIEGBAHN et al. liegen die Linienbreiten im 3d-NN Krypton-Augerspektrum bei 0,10 eV (Si67 S. 30; vgl. S. 158: 0,15 eV). Die Augerbreite des 3d-Niveaus (d.h. die Lebensdauer der 3d-Vakanz) entspricht also der energetischen Unschärfe des angeregten Zustandes für die erste Resonanz. Lukirskii et al.

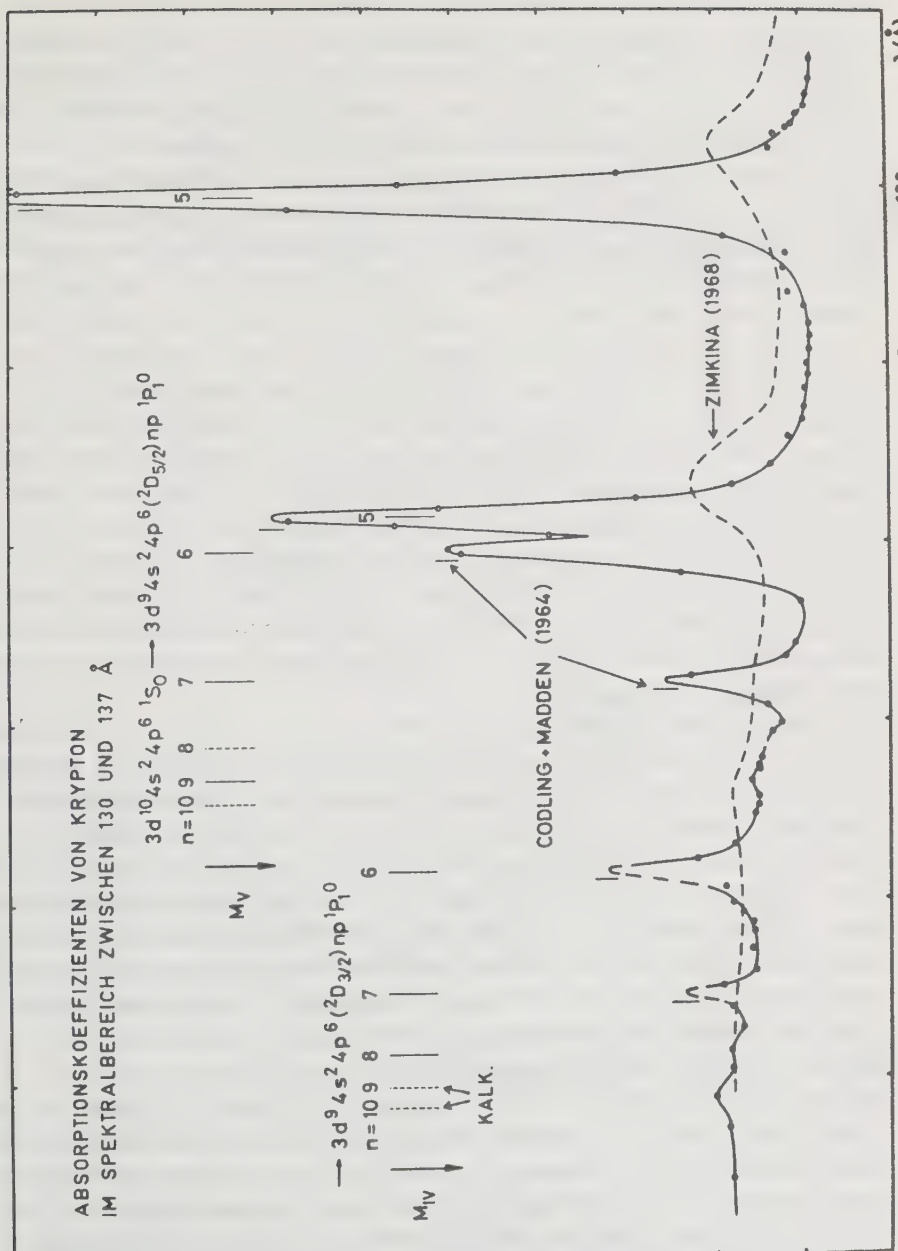
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 130 UND 137 Å
μ (CM⁻¹)
λ (Å)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
131
132
133
134
135
136
$3d^{10}4s^2 4p^6\ {}^1S_0 \rightarrow 3d^9 4s^2 4p^6 (^2D_{5/2}) np\ {}^1P_1^0$
n=10 9 8 7 6
5
M_V
$\rightarrow 3d^9 4s^2 4p^6 (^2D_{3/2}) np\ {}^1P_1^0$
n=10 9 8 7 6
M_{IV}
KALK.
CODLING + MADDEN (1964)
ZIMKINA (1968)

Abb. 21

(LZB64a) setzten, nach Abzug der erheblichen instrumentellen Verbreiterung, die Breite der Resonanzen von (0,15 ± 0,10) eV ohne weiteres mit der Breite des 3d-Niveaus gleich. Ein kausaler Zusammenhang zwischen den gleichgroßen Lebensdauern der 3d-Vakanz und des Endzustandes der Elektronenanregung wäre denkbar: $3d^9 4s^2 4p^6 5p \rightarrow 3d^{10} 4s^2 4p^5 \varepsilon d$ Augerübergang bzw. 5p-Elektronen shake-off. Nun nimmt aber die Breite der Resonanzen zu höheren Seriemitgliedern hin stark ab: Das wird besonders in den photographischen Aufnahmen mit Kontinuumshintergrund sichtbar. FANO und COOPER (FC65) entnahmen der Photometerkurve einer entsprechenden Photoplatte von Codling und Madden (CM64a) das Verhältnis $\Gamma_{n+1}/\Gamma_n = 0{,}7$ für die ersten beiden "enhanced-absorption-type" Resonanzen (n = 5) und auch für größere n das Verhältnis <1. Sie meinen, daß die Beteiligung der np-Elektronen an einer Autoionisation des Kryptonrumpfes (Augerübergang) für n = 5 der Nichtbeteiligung vergleichbar wahrscheinlich sei, während für größere n die Nichtbeteiligung dominiere - eine Übergangssituation zwischen derjenigen bei niedrigen Photonenenergien und der in üblichen Röntgenspektren. Die Oszillatorenstärke der Resonanzen nimmt also mit wachsendem n rasch ab, und es können nur etwa 3 oder 4 Linien pro Serie beobachtet werden.

Die Methode vorliegender Arbeit, mit der die in Abb. 21 dargestellten Absorptionskoeffizienten ermittelt wurden, profiliert nur die ersten breiten Resonanzen. Diese scheinen leicht asymmetrisch zu sein mit einem Linienprofilindex $q \ll 1$ der Theorie von FANO (Fa61). Eine quantitative Analyse der z.T. weitgehend extrapolierten Profile ist jedoch nicht möglich. Bei der angewendeten Methode, d.h. mit Emissionslinien als Untergrund der Absorptionsmessung, fällt nur zufällig ein Meßpunkt mit dem Absorptionsmaximum zusammen (vgl. Abb. 10). Die entsprechenden maximalen Absorptionskoeffizienten können grob abgeschätzt werden unter der Annahme, daß sie innerhalb einer Serie proportional zu $(1/n^*)^3$ abnehmen (B157 S. 357) (n^* s. Abschn. 6.2): So wurde das in Abb. 21 gestrichelte Profil der besonders betroffenen kurzwelligen Resonanzen gewonnen. Der maximale Absorptionskoeffizient für die erste Resonanz beträgt etwa 220 cm^{-1}. Die instrumentell bedingte Druckabhängigkeit für die Flanken vor allem der ersten Resonanzen wird im Anhang III erörtert. Die besonders großen Fehler dieser für kleinstmögliche Drucke ermittelten Werte liegen bei 20 % (s. Anhang Tab. A5).

Die spektrale Lage der Absorptionsmaxima wurde sowohl aus dem Verlauf der quantitativ ermittelten Absorptionskoeffizienten, als auch unmittelbar durch qualitativen Vergleich der Photometerkurven mit und ohne Absorber bestimmt. Die relative und (wegen des Wellenlängenfehlers der Emissionslinien von nur $\pm$ 0,007 Å) zugleich absolute Genauigkeit der in Tab. 2 angegebenen Wellenlängen λ beträgt $\pm$ 0,02 Å für die ersten drei Resonanzen jeder Serie. Die Vergleichswerte λ_{CM} von Codling und Madden (CM64a) mit einem absoluten Fehler von $\pm$ 0,10 Å liegen im Mittel 0,06 Å unterhalb meiner Wellenlängenangaben.

Tabelle 2 Analyse der Resonanzen

$3d^{10}4s^24p^6\ {}^1S_0 \rightarrow 3d^94s^24p^6(^2D_{5/2})np\ {}^1P_1^o$					
n	λ(Å)	$\tilde{\nu}(cm^{-1})$	λ_A(Å)	λ_B(Å)	λ_{CM}(Å)
5	135,95	735570			135,88
6	133,96	746490	133,95	133,98	133,90
7	133,24	750530	133,23	133,26	133,17
8			132,87	132,91	132,82
9	132,68	753690	132,68	132,72	
10			132,55		
$3d^{10}4s^24p^6\ {}^1S_0 \rightarrow 3d^94s^24p^6(^2D_{3/2})np\ {}^1P_1^o$					
n	λ(Å)	$\tilde{\nu}(cm^{-1})$	λ_A(Å)	λ_B(Å)	λ_{CM}(Å)
5	134,16	745380			134,09
6	132,17	756600	132,21	132,24	132,12
7	131,49	760510	131,51		131,43
8	131,15	762490	131,16		131,09
9			130,97		
10	(130,91	763880)	130,85		

In Tab. 2 sind λ Wellenlänge, $\tilde{\nu}$ Wellenzahl der beobachteten Resonanzen, λ_A, λ_B vorhergesagte Wellenlängen und λ_{CM} Literaturwerte (CM64a). Die Deutung der ausgemessenen Absorptionsresonanzen erfolgt einmal unter Verwendung der Ionisierungsenergien (Mo52) der optischen Niveaus des Kryptonatoms. Die derart vorhergesagten Wellenlängen λ_B für die höheren Mitglieder jeder Serie wurden in die Tab. 2 aufgenommen. Allerdings entsprechen die Endzustände der zu den Resonanzen gehörenden Übergänge nicht genau den schon bekannten Niveaus der angeregten Valenzelektronen. Die Anregung eines Innenschalen(3d)-Elektrons von $_{36}Kr$, d.h. die Entstehung einer Innenschalenvakanz, führt vielmehr zu einem Quasi-Rubidiumatom ($_{37}Rb$). Unter der Annahme, daß die erste Resonanz bei 135,95 Å einem 3d→5p Übergang entspricht, können mit Hilfe der energetischen Abstände der np-Niveaus von Rubidium (Mo52) die Wellenlängen λ_A weiterer Mitglieder der Serie vorhergesagt werden (s. Tab. 2). Kleinere Abweichungen von den beobachteten Wellenlängen sind wegen des Eintauchanteils (penetration) der p-Orbitale zu erwarten. Die in Abb. 21 erfaßten Resonanzen stellen zwei Serien von 3d→np Übergängen dar, die gegen die Elternterme $^2D_{5/2}$ bzw. $^2D_{3/2}$ des Kryptonions konvergieren. 3d→nf Übergänge wurden nicht beobachtet.

6.2 Bindungsenergien der 3d-Elektronen

Die mittels der Ionisationspotentiale der optischen Rubidiumniveaus vorhergesagten Seriengrenzen liegen bei 132,198 Å (M_V-Kante) und 130,505 Å (M_{IV}-Kante). Die empirische Lage der Absorptionskanten kann bestimmt werden unter Verwendung der Rydbergformel

$$\tilde{\nu}_k = \tilde{\nu}_i + \frac{R}{(n_i^*)^2} \quad , \tag{15}$$

worin $\tilde{\nu}_k$ die Wellenzahl der Kante k
R die Rydbergkonstante (109735 cm^{-1})
n_i^* die effektive Hauptquantenzahl des angeregten Zustands
und $\tilde{\nu}_i$ die Wellenzahl der i-ten Resonanz einer gegen k konvergierenden Serie ist.

$\tilde{\nu}_k$ und n_i^* sind zunächst unbekannt. Auch bei zwei bekannten Linien läßt sich $\tilde{\nu}_k$ nicht exakt bestimmen. Sind aber drei Resonanzen einer Serie bekannt, ergibt sich aus der Rydbergformel ein inhomogenes

nichtlineares System aus drei Gleichungen mit den effektiven Hauptquantenzahlen der drei Endzustände als Unbekannten.
Die Lösung erfolgte iterativ, für die drei ersten Resonanzen jeder Serie: Das System läßt sich umformen in einen Satz aus drei Polynomen 4. Grades mit jeweils einer effektiven Quantenzahl als Variablen. Die Koeffizienten dieser Polynome hängen jedoch noch von den Differenzen der Quantendefekte $\Delta_i (= n_i - n_i^*)$ der drei Endzustände und damit von den Lösungen der Gleichungen ab. Nun läßt sich in nullter Näherung annehmen, daß - insbesondere für die höheren Glieder der Serien - diese Differenzen Null sind. So sind die Anfangskoeffizienten zu erhalten. Von den nach dem Gräffe-Verfahren bestimmten 4 Nullstellen für jedes der drei Polynome ist nur jeweils eine positiv reell: das sind die effektiven Quantenzahlen in 1. Näherung. Diese liefern die Differenzen der Quantendefekte in 1. Näherung, die wiederum die neuen Koeffizienten der Polynome bestimmen. Die Lösung der Polynome, deren relevante Nullstellen jetzt ja näherungsweise bekannt sind, erfolgt aus ökonomischen Gründen nunmehr nach dem Newtonverfahren und liefert die Quantenzahlen in 2. Näherung usw.. Etwa in der 10. Näherung ist das System der drei effektiven Quantenzahlen im Rahmen einer vorgegebenen absoluten Rechengenauigkeit von 0,001 selbstkonsistent. Eingesetzt in die Rydbergformel liefert nun jedes der drei Wertepaare $(\tilde{\nu}_i, n_i^*)$ denselben Seriengrenzwert $\tilde{\nu}_k$.
Die Rechnungen wurden mit der Zuse Z23 durchgeführt. Tab. 3 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3 Effektive Quantenzahlen

Kante	$\tilde{\nu}_i$	n_i	Δ_i	$n_A^* \equiv n_i^*$	n_B^*	n_{CM}^*
M_V	735570	5	2,700	2,300	2,295	2,30
	746490	6	2,658	3,342	3,321	3,33
	750530	7	2,646	4,354	4,329	4,34
M_{IV}	745380	5	2,701	2,299	2,297	2,30
	756600	6	2,610	3,390	3,368	3,36
	760510	7	2,586	4,414	4,386	4,37

In Tab. 3 sind Δ_i die ermittelten Quantendefekte, n_A^* die effektiven Quantenzahlen als Ergebnis der vorliegenden Arbeit . Die Werte n_B^* wurden aus den von Codling und Madden (CM64a) angegebenen Wellen-

zahlen der entsprechenden Resonanzen nach obiger Methode bestimmt und n^*_{CM} schließlich sind die Originalangaben jener Autoren. (Δ_1 und n^*_A haben für $n_i = 5$ den Fehler $\pm$ 0,005, für $n_i = 6,7$ ist der Fehler kleiner als $\pm$ 0,020).
Die effektiven Quantenzahlen n^*_A ergeben die in Tab. 4 folgenden Seriengrenzwerte.

Tabelle 4 Seriengrenzwerte und Bindungsenergien

Kante	$\tilde{\nu}_k(cm^{-1})$	$\lambda_k(\AA)$	E(ev)	E_{CM}(eV)
M_V	756313 $\pm$ 50	132,220 $\pm$ 0,009	93,769 $\pm$ 0,007	93,82$\pm$0,07
M_{IV}	766146 $\pm$ 50	130,523 $\pm$ 0,009	94,988 $\pm$ 0,007	95,04$\pm$0,07
	Aufspaltung des 3d-Niveaus		1,219	1,22

Tab. 4 enthält außerdem die Gegenüberstellung meiner Werte E für die 3d-Elektronen-Bindungsenergien in Krypton mit den Werten E_{CM} von Codling und Madden (CM64a). Abschließend seien noch folgende Literaturangaben erwähnt:
HILL et al. (HCM52) gaben in ihrer Zusammenstellung einen interpolierten Wert von 91eV für die $M_{IV,V}$-Kante von Krypton. CAUCHOIS (Ca55) erhielt aus den Röntgen-Emissionsspektren den Wert (87 $\pm$ 10)eV, BEARDEN und BURR (BB67) schlugen in ihrer Kompilation den gewichteten Mittelwert 88,9 eV vor. LUKIRSKII et al. (LBZ64) maßen in Absorptionstechnik "nicht sehr präzise" 95,4 eV für die M_V- und 97,0 eV für die M_{IV}-Kante aus. Die gleichen Autoren gaben an anderer Stelle (LZB64a) für ihre Werte 95,0 und 96,55 eV einen absoluten Fehler von $\pm$ 0,4 eV an. Die Elektronenspektroskopie liefert offenbar Werte, die nicht stärker als 0,5 eV von den Angaben der vorliegenden Arbeit für die 3d-Elektronen-Bindungsenergien abweichen (Si68 Abb. 13).
SCF-Kalkulationen durch LINDGREN (Si67 S. 231, RL68) ergaben die Werte 92,0 bzw. 93,3 eV für die Bindungsenergien der $3d_{5/2}$- bzw. $3d_{3/2}$-Elektronen.

7. Literaturverzeichnis

AA31 ALLISON, S.K. und ANDREW, V.J.: Phys. Rev. 38 (1931) 441

ACS67 AMUSIA, M.Ya., CHEREPKOV, N.A. und SHEFTEL, S.I.: Phys. Letters 24A (1967) 541

AG57 ASTOIN, N. und GRANIER, J.: C.R.Acad.Sci. (Paris) 244 (1957) 1350

AG62 ASTOIN, N. und GRANIER, J. in: Vo62 S. 402

Al35 ALLEN, S.J.M. in: CA35 S. 799

Ba39 BATES, D.R.: Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 100 (1939) 25

Ba46 BATES, D.R.: Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 106 (1946) 423

BB67 BEARDEN, J.A. und BURR, A.F.: Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125

BC67 BLAKE, A.J. und CARVER, J.H.: J. Chem. Phys. 47 (1967) 1038

BC69 BERKOWITZ, J. und CHUPKA, W.A.: J. Chem. Phys. 51 (1969) 2341

Be66 BEARDEN, A.J.: J. Appl. Phys. 37 (1966) 1681

Be67 BEARDEN, J.A.: Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 78

BEL67 BRANDT, W., EDER, L. und LUNDQVIST, S.: J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer 7 (1967) 185

BET67 BERKOWITZ, J., EHRHARDT, H. und TEKAAT, T.: Z. Phys. 200 (1967) 69

BHH63 BOCKASTEN, K., HALLIN, R. und HUGHES, T.P.: Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 522

Bl57 BLOCHIN, M.A.: "Physik der Röntgenstrahlen" (VEB Verlag Technik, Berlin, 1957)

BS49 BATES, D.R. und SEATON, M.J.: Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 109 (1949) 698

BS67 BROMBACH, J.D. und SCHÖNHEIT, E.: Appl. Optics 6 (1967) 571

Bö68 BATES, D.R. und ÖPIK, U.: J. Phys. B 1 (1968) 543

Bo35 BOYCE, J.C.: Phys. Rev. 48 (1935) 396

CA35 COMPTON, A.H. und ALLISON, S.K.: "X-Rays in Theory and Experiment" (van Nostrand, Princeton, 1935)

Ca55 CAUCHOIS, Y.: J. Phys. Radium 16 (1955) 253

CE67 COMES, F.J. und ELZER, A.: Phys. Letters 25A (1967) 334

CE68 COMES, F.J. und ELZER, A.: Z. Naturforsch. 23a (1968) 133

CF66 COHEN, H.D. und FANO, U.: Phys. Rev. 150 (1966) 30

CF67 COMBET-FARNOUX, F.: C.R. Acad. Sci. (Paris) 264B (1967) 1728

CF69 COMBET-FARNOUX, F.: J. Phys. (Paris) 30 (1969) 521

CM64 COOK, G.R. und METZGER, P.H.: J. Chem. Phys. 41 (1964) 321

CM64a CODLING, K. und MADDEN, R.P.: Phys. Rev. Letters 12 (1964) 106

CM65 CODLING, K. und MADDEN, R.P.: Appl. Optics 4 (1965) 1431

CM68 COOPER, J.W. und MANSON, S.T. in: FC68 S. 456

CM69 COOPER, J.W. und MANSON, S.T.: Phys. Rev. 177 (1969) 157

CMHA66 CODLING, K., MADDEN, R.P., HUNTER, W.R. und ANGEL, D.W.: J. Opt. Soc. Amer. 56 (1966) 189

Co62 COOPER, J.W.: Phys. Rev. 128 (1962) 681

Co64 COOPER, J.W.: Phys. Rev. Letters 13 (1964) 762

Co65 COMES, F.J.: 13. Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics (St. Louis, 1965) Nr. 3 S. 12

CO65 COOK, G.R. und OGAWA, M.: Canad. J. Phys. 43 (1965) 256

Co66 COOPER, J.W. in: KC66 Abb. 2

Co66a CODLING, K.: Astrophys. J. 143 (1966) 552

CS63 COMES, F.J. und SÄLZER, H.G.: Z. Naturforsch. 18a (1963) 594

CS69 CARUSO, A.J. und SHARDANAND: J. Opt. Soc. Amer. 59 (1969) 960

CSS68 COMES, F.J., SÄLZER, H.G. und SCHUMPE,G.: Z. Naturforsch. 23a (1968) 137

CSW66 CADE, P.E., SALES, K.D. und WAHL, A.C.: J. Chem. Phys. 44 (1966) 1973

Cu54 CURTIS, J.P.: Phys. Rev. 94 (1954) 908

DDW67 DALGARNO, A., DEGGES, T. und WILLIAMS, D.A.: Proc. Phys. Soc. 92 (1967) 291

De68 DESLATTES, R.D.: Phys. Rev. Letters 20 (1968) 483

DM63 DORMAN, F.H. und MORRISON, J.D.: J. Chem. Phys. 39 (1963) 1906

DP60 DALGARNO, A. und PARKINSON, D.: J. Atmos. Terrest. Phys. 18 (1960) 335

DS31 DERSHEM, E. und SCHEIN, M.: Phys. Rev. 37 (1931) 1238 und Z. Phys. 75 (1932) 395

Ed33 EDLÉN, B.: Z. Phys. 85 (1933) 85

Ed47 EDLÉN, B.: Physica 13 (1947) 545

Ed63 EDLÉN, B.: Rep. Prog. Phys. 26 (1963) 181

Ed64 EDLÉN, B.: "Atomic Spectra" in: S. FLÜGGE (Ed.), Handb. d. Phys. 27 (Springer-Verlag, Berlin, 1964)

Ed64a EDERER, D.L.: Phys. Rev. Letters 13 (1964) 760

Er63 ERMISCH, R.: Diplomarbeit, FU Berlin (1963)

ES65 ERMISCH, R. und SCHÖNHEIT, E.: Z. Naturforsch. 20a (1965) 611

ET66 EDERER, D.L. und TOMBOULIAN, D.H. in: Sa66 S. 207

EW55 EHLER, A.W. und WEISSLER, G.L.: J. Opt. Soc. Amer. 45 (1955) 1035

Fa61 FANO, U.: Phys. Rev. 124 (1961) 1866

Fa66 FANO, U.: Science 153 (1966) 522

FC65 FANO, U. und COOPER, J.W.: Phys. Rev. 137 (1965) A1364

FC68 FANO, U. und COOPER, J.W.: Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 441

FG63 FAWCETT, B.C., GABRIEL, A.H., GRIFFIN, W.G., JONES, B.B. und WILSON, R.: Nature 200 (1963) 1303

FG64 FAWCETT, B.C. und GABRIEL, A.H.: Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 1038

FGB69 FUJITA, H., GÄHWILLER, C. und BROWN, F.C.: Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1369

FGJP64 FAWCETT, B.C., GABRIEL, A.H., JONES, B.B. und PEACOCK,N.J.: Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 257

FGS67 FAWCETT, B.C. GABRIEL, A.H. und SAUNDERS, P.A.H.: Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 863

FI66 FAWCETT, B.C. und IRONS, F.E.: Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 1063

FJW61 FAWCETT, B.C., JONES, B.B. und WILSON, R.: Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 1223

Fu69 FURRER, R.A.: Diplomarbeit, FU Berlin (1969)

GCMW69 GARTON, W.R.S., CONNERADE, J.P., MANSFIELD, M.W.D. und WHEATON, J.E.: Appl. Optics 8 (1969) 919

Gi65 GILMORE, F.R.: J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer 5 (1965) 369

Go69 GODWIN, R.P.: "Sychrotron Radiation as a Light Source" Springer Tracts in Modern Physics 51 (1969) 1

Gr56 GREINER, H.: Dissertation, FU Berlin (1956)

Gr57 GREINER, H.: Z. Instrumkde. 65 (1957) 112

HCM52 HILL, R.D., CHURCH, E.L. und MIHELICH, J.W.: Rev. Sci. Instrum. 23 (1952) 523

He64 HENKE, B.L.: Advances in X-Ray Analysis 7 (1964) 460

He66 HENRY, R.J.W.: J. Chem. Phys. 44 (1966) 4357

He68 HENRY, R.J.W.: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3635

HKS69 HAENSEL, R., KEITEL, G. und SCHREIBER, P.: Phys. Rev. Letters 22 (1969) 398

HKSS68 HAENSEL, R., KUNZ, C., SASAKI, T. und SONNTAG, B.: Appl. Optics 7 (1968) 301

HL67 HENRY, R.J.W. und LIPSKY, L.: Phys. Rev. 153 (1967) 51

HM61 HURLEY, A.C. und MASLEN, V.W.: J. Chem. Phys. 34 (1961) 1919

HS63 HERMAN, F. und SKILLMAN, S.: "Atomic Structure Calculations" (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963)

HTL63 HUFFMAN, R.E., TANAKA, Y. und LARRABEE, J.C.: J. Chem. Phys. 39 (1963) 910

HTL63a HUFFMAN, R.E., TANAKA, Y. und LARRABEE, J.C.: Appl. Optics 2 (1963) 947

Hu62 HURLEY, A.C.: J. Molec. Spectrosc. 9 (1962) 18

HWL57 HENKE, B.L., WHITE, R. und LUNDBERG, B.: J. Appl. Phys. 28 (1957) 98

JM66 JAEGLE, P. und MISSONI, G.: C.R.Acad.Sci. (Paris) 262B (1966) 71

KC66 KRAUSE, M.O. und CARLSON, T.A.: Phys. Rev. 149 (1966) 52

Ke59 KELLY, R.L.: "A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet for all Elements (6 Å to 2000 Å)" (UCRL 5612 Lawrence Radiation Laboratory, University of California, 1959)

Ke68 KELLY, R.L.: "Atomic Emission Lines below 2000 Angstroms (Hydrogen through Argon)" (Naval Research Laboratory Report NRL 6648, 1968)

Ki68 KIM, H.H.: J. Opt. Soc. Amer. 58 (1968) 739

KM65 KONONOV, E. Ya. und MANDELSTAM, S.L.: Optics & Spectrosc. 19 (1965) 78

KM68 KAPLAN, I.G. und MARKIN, A.: Optics & Spectrosc. 24 (1968) 475

Ko60 KOZLENKOV, A.I.: Optics & Spectrosc. 8 (1960) 365

Kr65 KRAUSE, M.O.: Phys. Rev. 140 (1965) A1845

Kr69 KRAUSE, M.O.: Phys. Rev. 177 (1969) 151

Ku28 KURTZ, H.: Ann. Phys. 85 (1928) 529

LBZ64 LUKIRSKII, A.P., BRYTOV, I.A. und ZIMKINA, T.M.: Optics & Spectrosc. 17 (1964) 234

LH70 LEVY, M.E. und HUFFMAN, R.E.: Appl. Optics 9 (1970) 41

LS63 LUKIRSKII, A.P. und SAVINOV, E.P.: Optics & Spectrosc. 14 (1963) 152

Lu65 LUKIRSKII, A.P., SAVINOV, E.P., ERSHOV, O.A., ZHUKOVA, I.I. und FOMICHEV, V.A.: Optics & Spectrosc. 19 (1965) 237

LZB64a LUKIRSKII, A.P., ZIMKINA, T.M. und BRYTOV, I.A.: Bull. Acad. Sci. Phys. Ser. 28 (1964a) 681

LZG66 LUKIRSKII, A.P., ZIMKINA, T.M. und GRIBOVSKII, S.A.: Soviet Phys. Solid State 8 (1966) 1525

Ma38 MAGNUSSON, T.: Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. IV, 11 Nr. 3 (1938)

Ma54 MAKSUTOW, D.D.: "Technologie der astronomischen Optik" (VEB Verlag Technik, Berlin, 1954)

Ma67 MARR, G.V.: "Photoionization Processes in Gases" (Academic Press, New York, 1967)

Ma67a MANDELSTAM, S.L.: Proc. XIV. Coll. Spectr. Int., Debrecen (1967) Vol. 1 S. 109

MC64 MADDEN, R.P. und CODLING, K.: J. Opt. Soc. Amer. 54 (1964) 268

MC65 METZGER, P.H. und CODLING, K.: J. Opt. Soc. Amer. 55 (1965) 516

MC66 MADDEN, R.P. und CODLING, K. in: A. TEMKIN (Ed.) "Autoionization" (Mono Book Corp., Baltimore, 1966)

MC68 MANSON, S.T. und COOPER, J.W.: Phys. Rev. 165 (1968) 126

McG67 McGUIRE, E.J.: Phys. Rev. 161 (1967) 51

McG68 McGUIRE, E.J.: Phys. Rev. 175 (1968) 20

Me33 MESSNER, R.H.: Z. Phys. 85 (1933) 727

Mi47 MITCHELL, J.W. zitiert in: WAGNER, H.: Ann. Phys. (Leipzig) 13 (1964) 189

Mo49 MOORE, C.E.: "Atomic Energy Levels" (Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467) Vol. I (1949)

Mo52 ——: Vol. II (1952)

Mu57 MULLIKEN, R.S. in: N. ZELIKOFF (Ed.) "The Threshold of Space" (Pergamon Press, New York, 1957) S. 169

MW66 MORSE, A.L. und WEISSLER, G.L.: Science of Light 15 (1966) 22

Na69 NAKAMURA, M., SASANUMA, M., SATO, S., WATANABE, M., YAMASHITA, H., IGUCHI, Y., EJIRI, A., NAKAI, S., YAMAGUCHI, S., SAGAWA, T., NAKAI, Y. und OSHIO, T.: Phys. Rev. 178 (1969) 80

Pa50 PAUL, F.W. in: Mo52 S. 179

Pe61 PETERS, H.: Diplomarbeit, FU Berlin (1961)

PG60 PERY-THORNE, A. und GARTON, W.R.S.: Proc. Phys. Soc. 76 (1960) 833

PP41 PHILLIPS, L.W. und PARKER, W.L.: Phys. Rev. 60 (1941) 301

PP41a PAUL, F.W. und POLSTER, H.D.: Phys. Rev. 59 (1941) 424

Pr34 PRINS, J.A., SPEER, R.J. und HOBBY, M.G.: J. Phys. B 2 (1969) 798

RFF64 RUSTGI, O.P., FISHER, E.I. und FULLER, C.H.: J. Opt. Soc. Amer. 54 (1964) 745

RL68 ROSEN, A. und LINDGREN, I.: Phys. Rev. 176 (1968) 114

Sa63 SAMSON, J.A.R.: Phys. Rev. 132 (1963) 2122

Sa64 SAMSON, J.A.R.: Phys. Letters 8 (1964) 107

Sa66 SAMSON, J.A.R.: "The Measurement of the Photoionization Cross Sections of the Atomic Gases", Adv. Atom. Molec. Phys. 2 (1966) 177

Sa67 SAMSON, J.A.R.: "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy" (John Wiley & Sons, New York u.a., 1967)

SB69 SCHNEIDER, B. und BERRY, R.S.: Phys. Rev. 182 (1969) 141
Addendum: Phys. Rev. 186 (1969) 265

Sc55 SCHERR, C.W.: J. Chem. Phys. 23 (1955) 569

SC64 SAMSON, J.A.R. und CAIRNS, R.B.: J. Geophys. Res. 69 (1964) 4583

SC65 SAMSON, J.A.R. und CAIRNS, R.B.: J. Opt. Soc. Amer. 55 (1965) 1035

Sc65 SCHÄFFER, E.: Dissertation, FU Berlin (1965)

Sc66 SCHÖNHEIT, E.: Optik 23 (1966) 409

SC68 SAMSON, J.A.R. und CAIRNS, R.B.: Phys. Rev. 173 (1968) 80

SCHM69 STALHERM, D., CLEFF, B., HILLIG, H. und MEHLHORN, W.: Z. Naturforsch. 24a (1969) 1728

Sh40 SHAW, C.H.: Phys. Rev. 57 (1940) 877

Si67 SIEGBAHN, K., NORDLING, C., FAHLMAN, A., NORDBERG, R., HAMRIN, K., HEDMAN, J., JOHANSSON, G., BERGMARK, T., KARLSSON, S.-E., LINDGREN, I. und LINDBERG, G.: "ESCA" Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. IV, 20 (1967)

Si68 ——: Ann. Phys. (Paris) 3 (1968) 281

St30 STOBBE, M.: Ann. Phys. (Leipzig) 7 (1930) 661

St67 STEWART, A.L.: Adv. Atom. Molec. Phys. 3 (1967) 1

SWTB69 SCHNEIDER, B., WEINBERG, M., TULLY, J. und BERRY, R.S.: Phys. Rev. 182 (1969) 133

TB64 TOMBOULIAN, D.H. und BEHRING, W.E.: Appl. Optics 3 (1964) 501

TBD68 TULLY, J.C., BERRY, R.S. und DALTON, B.J.: Phys. Rev. 176 (1968) 95

Vo62 VODAR, B.: J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer 2 (1962) 393

We56 WEISSLER, G.L.: "Photoionization in Gases and Photoelectric Emission from Solids" in: S. FLÜGGE (Ed.) Handb.d. Phys. 21 (Springer-Verl., Berlin, 1956) S.304

We68 WEILAND, P.: Diplomarbeit, FU Berlin (1968)

WLM52 WEISSLER, G.L., LEE, P. und MOHR, E.J.: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952) 84

WM69 WATSON, W.S. und MORGAN, F.J.: J. Phys. B 2 (1969) 277

Wo30 WOERNLE, B.: Ann. Phys. (Leipzig) 5 (1930) 475

WSOC59 WEISSLER, G.L., SAMSON, J.A.R., OGAWA, M. und COOK, G.R.: J. Opt. Soc. Amer. 49 (1959) 338

WWW55 WAINFAN, N., WALKER, W.C. und WEISSLER, G.L.: Phys. Rev. 99 (1955) 542

ZFGZ67 ZIMKINA, T.M., FOMICHEV, V.A., GRIBOVSKII, S.A., und ZHUKOVA, I.I.: Soviet Phys. Solid State 9 (1967) 1128

Zi68 ZIMKINA, T.M. in: FC68 S. 456

Anhang

Anhang I (S. 84 bis S. 86)

Tab. A1: Emissionslinien von hochionisiertem Krypton im Spektralbereich zwischen 50 und 200 Å.

Anhang II (S. 87 bis S. 93)

Tab. A2: Emissionslinien von hochionisiertem Xenon im Spektralbereich zwischen 80 und 200 Å

Angegeben sind die Wellenlängen der Spektrallinien zusammen mit dem jeweiligen "maximalen" Fehler (vgl. Abschn. 3.2) sowie die relativen Intensitäten bei Standardbetriebsbedingungen der Strahlungsquelle (s. Abschn. 2.1). Die Intensitäten wurden in bezug auf die Transmission des Spektrographen (s. Abschn. 2.4) n i c h t korrigiert. Für die mit einem Stern (*) versehenen Wellenlängenangaben existieren Vergleichswerte in der Literatur: die entsprechenden Linien sind bereits klassifiziert (s. Abschn. 3.3). Die Intensitätsangaben hinter einem vertikalen Strich beziehen sich auf den Spektrallinien-Schwerpunkt in der ausgewerteten Photometerkurve.

TABELLE A1
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET	WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
56,570 ±	0,010	9	66,574	0,005	10
56,852	0,005	9	66,677	0,005	16
56,875	0,005	8	66,801	0,005	8
57,105	0,010	7	66,843	0,005	12
57,243	0,015	5	66,888	0,010	5
57,340	0,015	4	66,991	0,015	4
57,411	0,015	4	67,073	0,004	18
57,477	0,015	4	67,163	0,005	9
57,615	0,015	4	67,244	0,010	5
57,775	0,015	4	67,674	0,007	6
57,831	0,015	5	67,745	0,010	12
58,019	0,010	5	67,824	0,005	18
58,160	0,010	5	68,028	0,010	
58,186	0,010	6	68,052	0,010	14
58,232	0,010	7	68,130	0,010	16
58,262	0,010	6	68,150	0,010	
58,295	0,010	6	68,221	0,010	8
58,555	0,010	5	68,268	0,010	5
58,903	0,015	5	68,320	0,010	10
59,265	0,010	5	68,464	0,010	5
59,295	0,010	6	68,533	0,005	25
59,331	0,010	5	68,740	0,010	6
59,385	0,010	4	69,200	0,015	5
59,439	0,010	5	70,155	0,015	4
59,505	0,010	6	75,128	0,007	5
59,686	0,015	5	75,303	0,004	40
59,859	0,010	5	75,456 *	0,003	40
60,065	0,010	5	75,732	0,015	5
60,603	0,015	4	76,297 *	0,003	30
60,868	0,015	4	76,788 *	0,010	7
60,805	0,015	4	78,939	0,015	3
60,949	0,010	9	79,030	0,015	3
61,010	0,015	4	79,246	0,015	4
61,083	0,015	4	80,309	0,015	4
61,200	0,015	5	81,530	0,015	3
61,294	0,015	5	82,179	0,015	3
61,355	0,015	7	83,370	0,015	4
63,454	0,007	8	83,513	0,015	3
63,851	0,007	9	83,661	0,005	8
64,530	0,015	4	84,217	0,015	4
64,742	0,015	4	84,304	0,007	6
64,820	0,015	5	84,362	0,010	5
65,380	0,005	18	84,578	0,015	4
65,564	0,015	3	84,874	0,015	3
65,919	0,005	16	85,869	0,007	4
66,024	0,015	4	85,917	0,005	4
66,085	0,005	12	85,967	0,007	8
66,113	0,005	40	86,252	0,005	8
66,389	0,003	16	86,418	0,007	7
66,474	0,005	40	86,513	0,015	8

TABELLE A1 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
86,567	0,015	6
86,618	0,007	6
86,762	0,004	20
86,850	0,015	4
86,898	0,015	4
87,050	0,007	7
87,087	0,007	7
87,117	0,005	18
87,200	0,010	12
87,232	0,007	14
87,269	0,007	8
87,320	0,010	10
87,364	0,007	12
87,444	0,003	45
87,520	0,007	6
87,661	0,007	12
87,736	0,007	6
87,833	0,005	8
87,910	0,007	10
87,941	0,007	10
88,026	0,010	5
88,078	0,007	10
88,145	0,007	6
88,193	0,007	5
88,200	0,007	5
88,305	0,007	30
88,415	0,007	9
88,629	0,004	20
88,764	0,007	5
88,802	0,005	6
88,913	0,007	5
88,966	0,007	5
89,018	0,007	12
89,098	0,010	4
89,229	0,005	12
89,300	0,010	4
89,366	0,005	5
89,431	0,003	25
89,620	0,007	6
89,659	0,007	9
89,737	0,007	9
89,816	0,010	8
89,905	0,007	22
89,960	0,007	10
89,987	0,007	9
90,082	0,010	7
90,273	0,007	6
90,367	0,007	20
90,478	0,010	5
90,562	0,010	4
90,687	0,010	9
90,838	0,010	9
90,912	0,007	7
90,942	0,007	7
90,970	0,007	7
91,060	0,010	6
91,137	0,007	6
91,362	0,010	5
91,495	0,010	6
91,588	0,007	5
91,640	0,010	4
91,775	0,003	22
91,880	0,010	4
92,147	0,010	4
92,222	0,007	5
92,650	0,010	7
92,732	0,007	6
93,038	0,010	6
93,259	0,005	6
93,542	0,007	4
93,685	0,007	6
93,760	0,010	4
93,943	0,003	35
94,119	0,005	9
96,068	0,005	12
96,463	0,010	4
96,708	0,002	50
97,029	0,003	35
98,206	0,003	45
98,429	0,002	60
98,530	0,002	40
98,846	0,003	14
98,927	0,003	20
99,054*	0,003	90
99,263	0,004	100
99,284	0,004	50
99,543*	0,003	60
99,661*	0,002	60
99,845*	0,005	80
100,089*	0,003	100
100,126	0,004	50
100,209	0,005	8
100,274*	0,002	35
100,306	0,004	30
100,665	0,003	50
100,680	0,003	30
100,887	0,004	25
101,080	0,005	6
101,173*	0,002	70
101,230	0,007	22

TABELLE A1 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
101,377*	0,002	60
101,679	0,003	45
101,702	0,003	50
101,728	0,003	35
101,994	0,002	70
102,080	0,005	8
102,160*	0,002	60
102,264*	0,004	60
102,308*	0,002	60
102,488	0,007	5
102,610	0,005	7
102,694*	0,002	80
102,757	0,003	18
102,846*	0,002	70
102,919	0,002	30
103,256*	0,002	100
103,412	0,005	9
103,499	0,005	18
103,578*	0,003	100
103,799	0,007	9
104,028	0,003	60
104,378	0,003	35
104,457	0,007	12
104,605	0,010	18
104,703	0,007	16
104,846	0,015	6
105,062	0,015	6
105,290	0,007	10
105,393	0,007	7
105,720	0,007	6
106,255	0,010	7
106,393	0,005	35
106,647	0,010	7
106,781	0,010	12
106,981	0,007	7
107,199	0,010	4
107,439	0,010	4
107,711	0,010	4
108,277	0,015	4
108,378	0,015	4
108,476	0,015	5
108,557	0,015	4
108,671	0,015	4
108,885	0,005	14
108,957	0,010	6
109,022	0,005	6
109,239	0,007	4
109,424	0,007	4
109,670	0,007	7
110,338	0,005	7

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
110,712	0,007	4
111,009	0,007	4
111,404	0,005	5
111,448	0,005	5
111,637	0,005	5
111,720	0,005	4
112,075	0,010	4
114,889	0,005	10
114,951*	0,004	150
115,742*	0,004	200
117,715*	0,004	45
118,179	0,007	12
119,452	0,005	30
119,872	0,007	4
120,906	0,007	8
120,962	0,007	
121,591	0,005	22
122,924	0,007	6
123,075	0,010	5
123,895	0,007	8
124,757	0,005	18
124,821	0,005	30
125,435	0,007	20
126,675	0,015	4
129,273	0,007	3
130,024	0,007	4
132,120	0,010	10
132,200	0,010	
135,079	0,007	4
135,413	0,010	4
138,418	0,007	16
138,778	0,007	8
147,955	0,010	4
155,002	0,010	4
155,512	0,005	4
156,465	0,007	3
158,244	0,007	5
159,156	0,005	10
159,348	0,007	7
159,710	0,007	4
159,823	0,005	6
159,963	0,007	4
160,525	0,005	7
160,731	0,005	5
165,326	0,005	7
181,670	0,005	60
182,213	0,007	6
182,915	0,005	40
185,525	0,010	12
192,156	0,007	10

TABELLE A2
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
81,377	0,015	7
81,426	0,015	5
81,499	0,015	4
81,673	0,015	4
81,763	0,015	4
81,815	0,015	4
81,912	0,010	5
82,562	0,015	3
82,643	0,015	4
82,752	0,015	3
82,842	0,010	3
82,958	0,010	4
83,030	0,015	3
83,128	0,010	4
83,619	0,015	4
84,028	0,010	4
84,118	0,010	5
84,273	0,010	4
84,473	0,010	4
84,710	0,010	6
84,766	0,010	4
85,232	0,010	4
85,426	0,010	6
85,656	0,007	12
86,029	0,015	3
86,096	0,015	8
86,169	0,010	5
86,315	0,010	5
86,444	0,010	8
86,561	0,015	6
86,734	0,010	4
86,918	0,010	4
87,192	0,010	4
87,267	0,010	4
87,423	0,015	3
87,584	0,010	4
87,946	0,007	16
88,019	0,005	12
88,106	0,005	9
88,215	0,010	4
88,286	0,010	4
88,433	0,010	16
88,484	0,010	9
88,824	0,010	7
89,058	0,015	3
89,291	0,010	6
89,360	0,010	6
89,664	0,010	5
90,074	0,010	5
90,182	0,010	6
90,286	0,010	6
90,497	0,010	4
90,673	0,010	10
90,868	0,010	4
91,050	0,010	10
91,200	0,010	4
91,388	0,010	5
91,461	0,007	6
91,643	0,007	6
91,756	0,007	6
91,853	0,010	4
91,883	0,010	4
91,975	0,007	5
92,043	0,007	9
92,109	0,010	5
92,255	0,015	5
92,572	0,010	7
92,598	0,010	4
93,083	0,007	12
93,128	0,010	5
93,492	0,010	7
93,526	0,010	8
93,670	0,010	8
96,249	0,007	20
99,552	0,010	10
101,518	0,010	4
102,017	0,007	4
102,816	0,007	18
103,188	0,010	4
103,610	0,010	4
103,815	0,007	18
103,896	0,010	5
104,076	0,010	4
104,348	0,010	4
104,523	0,010	4
104,987	0,010	4
105,370	0,010	7
105,491	0,005	5
105,779	0,007	7
105,823	0,007	7
105,910	0,007	6
106,020	0,007	9
106,099	0,010	5
106,285	0,010	6
106,342	0,010	6
106,471	0,005	6
106,529	0,010	6
106,638	0,010	6
106,715	0,007	6
106,790	0,007	7

TABELLE (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET	WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
106,844	0,005	9	110,005	0,007	18
106,997	0,007	8	110,047	0,007	10
107,067	0,005	8	110,101	0,007	25
107,099	0,007	8	110,151	0,007	25
107,127	0,005	8	110,279	0,010	
107,192	0,007	7	110,307	0,007	20
107,252	0,005	9	110,343	0,007	14
107,277	0,005		110,422	0,007	18
107,320	0,005	10	110,458	0,007	14
107,364	0,007	9	110,510	0,007	16
107,466	0,007	9	110,545	0,007	18
107,491	0,007		110,644	0,007	16
107,568	0,007	10	110,673	0,007	14
107,638	0,007	10	111,013	0,007	16
107,690	0,005	16	111,132	0,007	35
107,948	0,005	16	111,190	0,005	18
108,001	0,005	18	111,306	0,005	20
108,047	0,005	20	111,400	0,005	45
108,079	0,005	16	111,450	0,007	18
108,119	0,007	14	111,520	0,007	16
108,167	0,015	16	111,566	0,005	18
108,258	0,007	22	111,637	0,005	60
108,274	0,005	18	111,666	0,007	
108,312	0,007	20	111,719	0,007	50
108,377	0,015	16	111,754	0,007	35
108,495	0,015	14	111,799	0,005	30
108,592	0,007	16	111,848	0,007	16
108,620	0,007	16	111,970	0,007	20
108,646	0,007	16	112,020	0,005	22
108,744	0,007	14	112,069	0,007	50
108,776	0,007	16	112,104	0,005	30
108,811	0,007	14	112,279	0,005	16
108,856	0,007	14	112,354	0,007	25
108,910	0,005	20	112,442	0,007	25
108,977	0,005	25	112,590	0,007	16
109,033	0,007	18	112,727	0,007	30
109,054	0,007		113,035	0,005	35
109,104	0,007	18	113,322	0,007	16
109,155	0,007	18	113,447	0,007	30
109,219	0,004	16	113,547	0,007	14
109,276	0,005	25	113,744	0,007	18
109,329	0,010	18	114,034	0,007	16
109,420	0,007	30	114,323	0,005	35
109,504	0,005	22	114,511	0,010	9
109,567	0,007	14	114,604	0,010	9
109,660	0,007	40	114,735	0,010	10
109,770	0,004	22	114,896	0,005	80
109,835	0,007	25	114,994	0,007	12
109,886	0,007	20	115,092	0,007	12
109,956	0,007	16	115,230	0,010	12

TABELLE A2 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
115,381	0,007	12
115,640	0,005	60
115,673	0,005	40
115,836	0,010	9
115,924	0,010	8
116,085	0,010	12
116,372	0,010	12
116,556	0,010	35
116,846	0,007	9
116,887	0,007	14
116,924	0,007	12
116,961	0,010	16
117,275	0,010	9
117,317	0,010	9
117,364	0,010	9
117,450	0,010	10
117,589	0,010	14
117,662	0,010	10
117,841	0,010	8
117,955	0,007	12
118,052	0,010	9
118,138	0,010	9
118,215	0,010	9
118,350	0,010	10
119,290	0,007	9
119,376	0,007	12
119,539	0,007	7
119,694	0,010	7
119,756	0,010	7
119,970	0,010	9
120,140	0,007	80
120,261	0,010	7
120,384	0,007	9
120,481	0,007	9
120,565	0,007	12
120,653	0,007	18
120,716	0,007	10
120,750	0,007	8
120,862	0,007	6
120,972	0,007	7
121,024	0,007	9
121,177	0,007	14
121,337	0,007	10
121,398	0,007	6
121,467	0,007	4
121,551	0,007	10
121,654	0,007	6
121,762	0,007	12
121,810	0,007	8
121,875	0,007	10
122,009	0,007	9
122,248	0,007	9
122,298	0,007	10
122,505	0,007	14
122,693	0,007	18
122,770	0,007	16
122,856	0,007	12
122,932	0,007	14
123,011	0,007	14
123,070	0,010	9
123,161	0,007	9
123,184	0,007	12
123,204	0,007	
123,251	0,007	20
123,344	0,007	12
123,374	0,007	14
123,411	0,007	10
123,545	0,007	16
123,577	0,007	8
123,639	0,007	18
123,655	0,007	20
123,679	0,007	
123,819	0,007	12
123,928	0,007	16
124,061	0,007	14
124,110	0,007	18
124,165	0,007	9
124,193	0,007	7
124,212	0,007	
124,250	0,007	22
124,328	0,010	9
124,362	0,010	8
124,426	0,007	12
124,596	0,007	14
124,662	0,007	8
124,822	0,007	14
124,907	0,007	16
124,981	0,007	10
125,008	0,007	7
125,047	0,007	9
125,077	0,007	9
125,189	0,007	6
125,219	0,007	9
125,263	0,007	7
125,476	0,007	8
125,556	0,007	12
125,721	0,007	8
125,818	0,007	6
125,932	0,007	6
126,005	0,007	8

TABELLE A2 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET	WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
126,055	0,007	7	131,061	0,007	9
126,080	0,007	8	131,162	0,010	8
126,120	0,007	9	131,258	0,007	6
126,148	0,007	7	131,292	0,007	7
126,284	0,007	7	131,405	0,007	10
126,404	0,007	16	131,525	0,007	25
126,473	0,007	7	131,610	0,010	9
126,496	0,007	7	131,658	0,007	18
126,651	0,007	5	131,687	0,007	12
126,841	0,007	5	131,721	0,005	22
126,905	0,007	8	131,745	0,005	18
127,090	0,010	7	131,829	0,007	7
127,148	0,007	4	131,878	0,007	10
127,233	0,007	5	131,936	0,007	12
127,310	0,007	6	131,988	0,007	10
127,346	0,007	5	132,077	0,007	7
127,401	0,007	6	132,204	0,007	6
127,635	0,007	18	132,234	0,007	8
127,814	0,007	6	132,316	0,007	16
127,963	0,010	7	132,485	0,007	12
128,028	0,010	10	132,534	0,007	12
128,084	0,007	5	132,582	0,007	25
128,133	0,007	8	132,670	0,007	12
128,222	0,007	8	132,710	0,007	
128,252	0,007	4	132,732	0,005	22
128,337	0,007	6	132,755	0,007	
128,757	0,007	5	132,796	0,007	10
128,834	0,007	12	132,942	0,007	18
128,952	0,007	7	132,993	0,007	18
128,988	0,007	7	133,042	0,007	7
129,034	0,007	6	133,089	0,007	6
129,068	0,007	16	133,257	0,007	18
129,136	0,007	9	133,363	0,007	25
129,175	0,007	7	133,436	0,007	18
129,319	0,007	10	133,498	0,007	8
129,460	0,010	6	133,666	0,007	35
129,524	0,010	6	133,770	0,007	7
129,648	0,015	8	133,831	0,007	8
129,943	0,007	9	133,970	0,010	12
129,987	0,007	10	134,048	0,005	35
130,080	0,005	14	134,103	0,005	25
130,132	0,007	10	134,136	0,007	18
130,183	0,007		134,200	0,007	22
130,266	0,007	8	134,251	0,007	25
130,331	0,007	8	134,324	0,007	22
130,401	0,007	7	134,375	0,007	6
130,445	0,007	10	134,437	0,007	14
130,650	0,010	7	134,593	0,007	16
130,728	0,007	7	134,687	0,007	14
130,900	0,007	7	134,758	0,007	18

TABELLE A2 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET	WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
134,861	0,007	22	138,240	0,007	8
134,938	0,007	18	138,306	0,007	9
134,984	0,007	30	138,466	0,007	30
135,001	0,007	45	138,603	0,007	5
135,081	0,005	60	138,772	0,007	12
135,113	0,005	30	138,821	0,007	10
135,157	0,007	25	138,906	0,007	12
135,226	0,007	25	138,940	0,007	18
135,266	0,007	20	139,008	0,010	5
135,312	0,007	35	139,062	0,007	16
135,341	0,007	35	139,133	0,007	7
135,403	0,007	18	139,170	0,007	9
135,541	0,007	10	139,202	0,005	20
135,582	0,007	12	139,286	0,007	5
135,624	0,007	35	139,428	0,010	7
135,670	0,007	9	139,542	0,015	6
135,722	0,007	9	139,697	0,007	10
135,876	0,007	20	139,846	0,007	9
135,973	0,007	16	139,901	0,007	6
136,014	0,007	16	139,964	0,010	7
136,078	0,007	10	140,014	0,010	7
136,217	0,007	40	140,054	0,010	7
136,300	0,007	14	140,133	0,007	12
136,355	0,007	25	140,206	0,010	5
136,411	0,007	25	140,257	0,010	5
136,458	0,007	16	140,308	0,007	9
136,523	0,005	30	140,361	0,007	5
136,559	0,007	16	140,410	0,007	12
136,612	0,007	35	140,479	0,010	7
136,726	0,007	22	140,635	0,007	6
136,753	0,007		140,724	0,015	6
136,838	0,007	10	140,953	0,007	6
136,932	0,007	14	140,994	0,007	6
137,040	0,007	10	141,041	0,007	12
137,091	0,007	5	141,102	0,007	20
137,152	0,007	7	141,192	0,007	7
137,189	0,007	5	141,223	0,007	7
137,248	0,007	25	141,280	0,007	8
137,276	0,007	22	141,438	0,007	6
137,368	0,007	7	141,552	0,005	18
137,519	0,007	8	141,620	0,007	6
137,577	0,007	8	141,785	0,007	6
137,686	0,005	20	141,975	0,007	7
137,730	0,007	14	142,053	0,005	40
137,784	0,007	18	142,121	0,007	6
137,927	0,007	14	142,277	0,007	5
137,973	0,010	4	142,330	0,007	7
138,016	0,007	12	142,432	0,015	5
138,112	0,007	12	142,515	0,010	7
138,160	0,007	12	142,640	0,010	10

TABELLE A2 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET	WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
142,773	0,007	7	149,366	0,007	70
142,854	0,007	7	149,592	0,007	50
142,935	0,007	8	149,737	0,007	14
143,042	0,007	6	149,964	0,007	5
143,186	0,010	7	150,019	0,007	5
143,286	0,007	7	150,060	0,007	
143,396	0,007	14	150,094	0,007	80
143,453	0,007	9	150,135	0,007	9
143,494	0,007	30	150,454	0,007	25
143,625	0,007	35	150,549	0,007	80
143,747	0,010	5	150,752	0,007	5
143,819	0,007	12	150,928	0,007	12
143,967	0,007	10	151,023	0,007	22
144,102	0,007	9	151,091	0,007	7
144,212	0,007	5	151,121	0,007	8
144,242	0,007	5	151,293	0,007	18
144,425	0,007	6	151,358	0,007	14
144,537	0,005	6	151,402	0,007	7
144,671	0,005	35	151,551	0,007	6
144,729	0,005	16	151,753	0,005	80
144,785	0,005	18	151,950	0,005	14
144,841	0,007	6	152,059	0,005	60
145,048	0,007	8	152,187	0,007	9
145,161	0,005	45	152,292	0,007	12
145,226	0,010	7	152,345	0,010	5
145,335	0,005	45	152,411	0,010	4
145,404	0,010	8	152,508	0,010	4
145,571	0,007	12	152,735	0,007	7
145,802	0,007	12	152,844	0,007	25
145,994	0,005	50	153,213	0,010	9
146,118	0,005	35	153,429	0,010	6
146,163	0,005	25	153,733	0,015	4
146,426	0,007	30	153,907	0,010	5
146,460	0,007	16	154,068	0,010	5
146,545	0,005	14	154,190	0,010	10
146,738	0,010	7	154,270	0,007	5
147,018	0,007	10	154,357	0,007	7
147,391	0,005	22	154,436	0,005	20
147,623	0,005	80	154,511	0,005	30
147,653	0,005	30	154,592	0,005	10
147,837	0,007	5	154,679	0,007	45
147,963	0,003	100	154,930	0,007	30
148,014	0,005	60	155,159	0,007	7
148,248	0,005	25	155,210	0,007	7
148,347	0,005	45	155,329	0,007	10
148,367	0,005	70	155,410	0,010	6
148,643	0,005	20	155,494	0,007	5
148,760	0,007	5	155,669	0,007	7
148,950	0,005	60	155,762	0,010	7
149,028	0,005	70	155,802	0,010	7

TABELLE A2 (FORTSETZUNG)
EMISSIONSLINIEN VON HOCHIONISIERTEM XENON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 80 UND 200 A

WELLENLAENGE [A]		INTENSITAET
156,000	0,010	6
156,089	0,010	4
156,295	0,010	7
156,381	0,007	5
156,423	0,007	4
156,467	0,007	5
156,530	0,007	4
156,864	0,007	7
157,382	0,007	5
157,437	0,007	6
157,501	0,010	4
157,635	0,007	10
157,709	0,010	4
157,760	0,010	7
157,808	0,007	14
158,033	0,007	10
158,173	0,010	5
158,277	0,007	5
158,610	0,007	9
158,832	0,007	5
158,863	0,007	6
158,976	0,007	9
159,192	0,007	8
159,261	0,007	5
159,300	0,007	6
159,444	0,007	12
159,553	0,005	20
159,592	0,005	12
160,489	0,007	12
160,866	0,007	7
161,055	0,007	9
161,251	0,015	4
161,352	0,015	4
161,470	0,007	6
161,579	0,015	5
161,744*	0,005	120
161,966	SCHW.	6
162,249	0,007	7
162,276	0,007	6
162,502	0,007	7
162,680	0,007	5
163,729	0,007	4
164,203	0,007	4
164,338	0,007	8
165,230	0,007	25
165,319*	0,005	140
166,665	0,007	14
168,620	0,010	4
170,054	0,007	4
170,849	0,007	35
170,958	0,007	6
173,343	0,007	10
174,153	0,010	8
175,449	0,010	5
177,105	0,010	6
177,273	0,005	20
177,545	0,007	5
177,720	0,005	25
179,194	0,010	5
179,670	0,010	18
179,880	0,010	5
181,677	0,010	4
181,875	0,010	5
184,667	0,010	10
185,441	0,010	5
196,530	0,010	14
196,712	0,010	8
196,810	0,010	4
197,240	0,010	6
197,482	0,010	10
198,884	0,015	7
199,444	0,015	9
199,555	0,010	7
199,947	0,010	12
200,852	0,010	12

Anhang III Absorptionsmessung: Fehlerdiskussion

Im Zusammenhang vor allem mit Abschn. 4.1 werden nachfolgend die einzelnen Schritte der Prozedur zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten und ihrer Fehler angegeben.

Aufnahme- und Auswertungsmodus

Pro Film wurden vier Spektralaufnahmen mit Absorber bei unterschiedlichen Gasdrucken gemacht, während die restlichen sechs Aufnahmen ohne Absorber der Ermittlung der Schwärzungskurve und der Reproduzierbarkeit dienten. Um die Konstanz der Strahlungsemission während der mehrstündigen Absorptionsaufnahmen erfassen zu können, wurden diese zeitlich in die Aufnahmeserien zur Bestimmung der Schwärzungskurve eingebettet. Zwecks zusätzlicher Erfassung von Empfindlichkeitsschwankungen des Films wurden die zeitlich aufeinanderfolgenden Aufnahmen räumlich statistisch über die Breite des Films verteilt.

Etwa 400 m Photometerkurven wurden per Hand ausgewertet. Die Schwärzungskurve wurde für jede der mehr als 2000 auszuwertenden Spektrallinien einzeln bestimmt und graphisch dargestellt. Für die Auswahl geeigneter Linien wurde eine Reihe von Kriterien festgelegt, die die zulässige Beimischung anderer Wellenlängen, die Intensitätskonstanz, die Meßbereichsbegrenzung durch Sättigungsbereich und Durchhang der Schwärzungskurve usw. betrafen. Linien, die diese Bedingungen erfüllten, wurden (soweit diese Ordnungen im erfaßten Spektralbereich zwischen 50 und 600 Å lagen) nach Möglichkeit in 1., 2. und 3. Ordnung ausgewertet.

N_A-Interpolation und Berechnung des Absorptionskoeffizienten

Die Auswertungsmethode sei am Beispiel einer Linie mit einer Intensitätsinkonstanz am Rande des Toleranzbereiches demonstriert. Abb. A1 zeigt die Schwärzungskurven dieser Linie mit der Betriebszeit der Strahlungsquelle als Parameter. Da hier die Linienintensität mit der Zeit abnimmt, verschieben sich die Schwärzungskurven in Richtung größerer Entladungszahlen. Die Fehlerfahnen der Meßpunkte symbolisieren den Photometrierfehler (Nullpunktsfehler, lang- und kurzfristige Reproduzierbarkeit). Die Ausgleichsgeraden sind lineare Approximationen der Schwärzungskurve mit einem über die Nachbarlinien gemittelten Anstieg. Die stärkere Abweichung der Meßpunkte aus den räumlich benachbarten, zeitlich 2,5 Stunden aus -

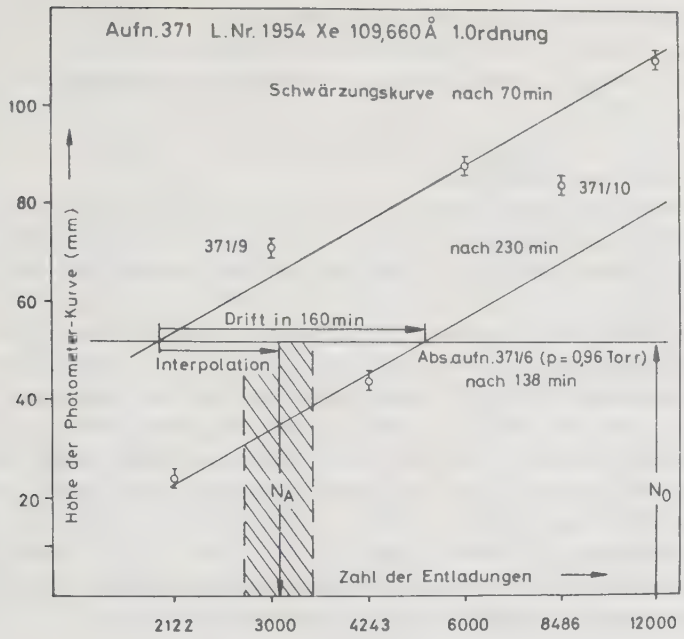

Abb. A1 Zur Bestimmungsmethode der Absorptionskoeffizienten

einander liegenden Aufnahmen 371/9 und /10 sind offenbar auf eine größere lokal begrenzte Empfindlichkeit am Rande des Filmstreifens zurückzuführen.

Zeitlich zwischen der Ermittlung der beiden Schwärzungskurven liegt die Stickstoff- Absorptionsaufnahme 371/6. Die der absorptionsgeschwächten Schwärzung zuzuordnende Entladungszahl N_A ist eine Funktion der Zeit und wird (unter der empirisch gestützten Annahme, daß die relative Änderung der Linienintensität pro Zeiteinheit näherungsweise unabhängig von der Zeit ist) für den Zeitraum der Absorptionsaufnahme über der logarithmisch unterteilten Abszisse linear interpoliert.

Aus dem Verhältnis N_o/N_A wird der Absorptionskoeffizient berechnet. Für das in Abb. A1 dargestellte Beispiel ergibt sich $\mu_1 = (40{,}1 \pm 3{,}6)\ cm^{-1}$. Diesem Einzelwert gegenüber steht der schließlich tabellierte Mittelwert $\mu = (37{,}4 \pm 2{,}2)\ cm^{-1}$ und ein der Ausgleichskurve (Abb. 13) entnommener Wert $\mu = 38{,}9\ cm^{-1}$.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus p, T, $x(\lambda)$, N_o/N_A (s. Abschn. 4.1) und ihre Tabellierung erfolgte maschinell (Zuse Z23), ebenso die Aufzeichnung ihrer spektralen Verteilung (Graphomat Zuse Z64).

Optimale Absorptionsgasdrucke

Die Absorptionsaufnahme 371/6 des in Abb. A1 dargestellten Beispiels wurde etwa bei einem optimalen Gasdruck gemacht, d.h. die absorptionsgeschwächte Schwärzung fällt in die untere Zone des Quasi-Linearitätsbereiches der Schwärzungskurve, weshalb (bei vorgegebenem absoluten Fehler) die Differenz der Schwärzung mit und ohne Absorber (und damit das Verhältnis N_o/N_A) relativ groß ist und der relative Fehler des Absorptionskoeffizienten möglichst klein wird. Ist der Druck zu groß, so wird der "Meßbereich" des Films überschritten (s. z.B. Abb. 10). Allgemein wurde daher für jede der acht Kombinationen aus Absorptionsgas (N_2, Kr) und Betriebsgas der Strahlungsquelle (Ne, Ar, Kr, Xe) eine Reihe von Absorptionsdrucken im Bereich zwischen 0,03 und 2,2 Torr realisiert. Ausgewertet wurden dann die Absorptionsaufnahmen mit für den jeweiligen Spektralbereich optimalen Parametern.

Mittelung und zufälliger Fehler

Bei der Mittelwertbildung der Absorptionskoeffizienten μ_i aus der 1. bis 3. Ordnung werden die Einzelwerte μ_i mit den Kehrwerten ihrer zufälligen Fehler $\Delta\mu_i$ (s. z.B. Schraffur in Abb. A1) gewichtet. Es wird dann ein gewichteter Mittelwert

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_i \mu_i/\Delta\mu_i}{\sum_i \mu_i}$$

gebildet. Tab. A3 illustriert die Mittelungsprozedur für die Absorptionskoeffizienten von Stickstoff im Spektralbereich zwischen 104 und 91 Å. Die beiden ersten Teiltabellen enthalten alle berechneten Koeffizienten für zwei ungefähr optimale Absorptionsdrucke. Die Fehler der jeweils angegebenen Mittelwerte sind die gewichteten mittleren Fehler $\overline{\Delta\mu}$ der n Einzelmessungen:

$$\overline{\Delta\mu} = \sqrt{\sum_i (\bar{\mu} - \mu_i)^2 \frac{1}{\Delta\mu_i} \Big/ \frac{(n-1)}{n} \sum_i \frac{1}{\Delta\mu_i}} \quad .$$

AUFNAHME 372/6 DRUCK 1,3n9 TORR TABELLE 2n
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 1n4 UND 91 A

WELLENLAENGE [A]	1.ORDNUNG [1/CM]		2.ORDNUNG [1/CM]		3.ORDNUNG [1/CM]		MITTELWERT [1/CM]	
1n4,378	38,2	1,5	37,1	1,3	37,5	1,5	37,6	o,5
1n4,o28	37,o	1,5	36,9	1,3	37,6	1,2	37,2	o,4
1n3,578	37,5	1,5	37,o	1,3	38,o	1,2	37,5	o,5
1n3,499	38,5	1,5	37,2	2,2	37,3	1,9	37,8	o,8
1n3,256	36,o	1,5	35,9	1,3	37,7	1,2	36,6	1,o
1n2,919	35,5	1,5	36,8	1,3	37,7	1,9	36,6	1,1
1n2,846	37,o	1,5			37,3	1,2	37,2	o,2
1n2,757	38,1	1,5			36,6	2,7	37,5	1,o
1n2,694	36,8	1,5			37,7	1,2	37,3	o,7
1n2,264	38,1	1,5	36,3	1,3	37,o	1,2	37,1	o,9
1n2,16o	36,6	1,5	35,6	1,3	36,3	1,2	36,1	o,5
1n1,994	35,1	1,5	34,5	1,3	36,7	1,2	35,5	1,1
1n1,7o	37,1	1,5	35,2	1,3	37,1	1,2	36,5	1,1
1n1,377	34,8	1,5	35,5	1,3	37,5	1,2	36,1	1,4
1n1,173	35,6	1,5	36,4	1,3	37,9	1,2	36,7	1,2
1oo,671	37,o	1,6	35,1	3,1	36,8	1,9	36,5	o,9
1oo,274	36,7	1,6			36,5	1,9	36,6	o,2
1oo,o89	33,1	1,6	34,5	1,3	36,9	1,2	35,o	1,9
99,845	33,7	1,6	34,1	1,3	35,7	1,2	34,6	1,1
99,661	35,7	1,6	34,1	1,3	35,8	1,2	35,2	o,9
99,543	34,2	1,6	35,o	1,3	36,5	1,2	35,4	1,2
99,28	32,7	1,6	33,7	1,3	36,2	1,2	34,3	1,8
99,o54	35,3	1,6	32,6	1,3	34,8	1,2	34,2	1,4
98,927	35,5	1,6	32,4	2,2	35,1	2,7	34,4	1,7
98,53o	35,3	1,6	35,5	2,2	35,1	1,2	35,3	o,2
98,429	33,8	1,6	32,5	2,2	35,5	1,2	34,2	1,5
98,2n6	35,3	1,6	34,5	1,3	34,2	1,2	34,6	o,6
97,o29	34,4	1,6	34,4	1,3	34,5	1,2	34,4	o,1
96,7n8	34,1	1,6	32,8	1,3	33,3	1,2	33,4	o,6
91,775	31,6	1,6	3o,9	1,3	31,9	1,2	31,5	o,5

AUFNAHME 372/7 DRUCK 1,971 TORR TABELLE 21
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 1n4 UND 91 A

	1.ORDNUNG [1/CM]		2.ORDNUNG [1/CM]		3.ORDNUNG [1/CM]		MITTELWERT [1/CM]	
	32,7	1,7						
	33,6	1,o	31,6	o,9			32,5	1,4
	33,1	1,o	31,6	o,9	32,7	1,3	32,4	o,8
	32,8	1,7						
	32,1	1,o	31,7	o,9	33,o	1,3	32,2	o,6
	32,7	1,o						
	31,1	1,o			31,2	1,3	31,2	o,1
	33,5	1,7						
	32,2	1,o			31,5	1,3	31,9	o,5
	33,2	1,o	3o,2	1,4	29,o	1,8	31,2	2,3
	31,2	1,o	29,7	o,9			3o,4	1,o
	31,5	1,o	3o,9	o,9			31,2	o,4
	32,2	1,o	3o,3	o,9			31,2	1,3
	3o,5	1,o	3o,1	o,9	31,1	1,3	3o,5	o,5
	31,6	1,o	3o,4	o,9			3o,9	o,8
	32,3	1,o						
	32,o	1,o						
	3o,8	1,o	29,8	o,9	3o,4	1,3	3o,3	o,6
	31,o	1,o	29,8	o,9	29,9	1,3	3o,2	o,7
	31,3	1,o	29,1	o,9	28,7	1,5	29,8	1,4
	3o,6	1,o	29,4	o,9	29,2	1,6	29,8	o,8
	29,6	1,o	29,4	o,9	3o,5	1,3	29,8	o,6
	29,3	1,o	28,5	o,9	3o,o	1,3	29,2	o,7
	3o,2	1,7	27,7	2,o			29,o	1,8
	3o,4	1,o	28,9	1,5			29,7	1,1
	31,6	1,o	28,9	o,9	29,o	1,3	29,8	1,5
	29,9	1,o	29,2	o,9	28,5	1,8	29,3	o,6
	29,3	1,o	28,7	o,9	28,4	1,8	28,8	o,4
	29,5	1,o	28,9	o,9	27,1	1,6	28,7	1,1
	27,3	1,1	26,2	1,5			26,8	o,8

AUFNAHME 372 MITTELWERTE TABELLE 22
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 1n4 UND 91 A

AUFN.372/6 [1/CM]		AUFN.372/7 [1/CM]		MITTELWERT [1/CM]	
34,6	o,5	34,7	1,7	34,6	o,1
34,2	o,4	34,5	1,4	34,3	o,2
34,5	o,5	34,4	o,8	34,5	o,1
34,8	o,8	34,8	1,7	34,8	o,o
33,6	1,o	34,2	o,6	34,o	o,4
33,6	1,1	34,7	1,o	34,2	o,8
34,2	o,2	33,2	o,5	33,9	o,6
34,5	1,o	35,5	1,7	34,9	o,7
34,3	o,7	33,9	o,5	34,1	o,3
34,1	o,9	33,2	2,3	33,8	o,6
33,1	o,5	32,4	1,o	32,9	o,5
32,5	1,1	33,2	o,4	33,o	o,4
33,5	1,1	33,2	1,3	33,4	o,2
33,1	1,4	32,5	o,5	32,7	o,4
33,7	1,2	32,9	o,8	33,2	o,6
33,5	o,9	34,3	1,o	33,9	o,6
33,6	o,2	34,o	1,o	33,7	o,2
32,o	1,9	32,3	o,6	32,2	o,2
31,6	1,1	32,2	o,7	32,o	o,4
32,2	o,9	31,8	1,4	32,o	o,3
32,4	1,2	31,8	o,8	32,o	o,4
33,3	1,8	31,8	o,6	32,2	o,9
31,2	1,4	31,2	o,7	31,2	o,o
31,4	1,7	31,o	1,8	31,2	o,3
32,3	o,2	31,7	1,1	32,2	o,3
31,2	1,5	31,8	1,5	31,5	o,4
31,6	o,6	31,3	o,6	31,4	o,2
31,4	o,1	3o,8	o,4	31,3	o,3
3o,4	o,6	3o,7	1,1	3o,5	o,2
28,5	o,5	28,8	o,8	28,6	o,2

Tab. A3 Beispiel zur Prozedur der Mittelwertbildung

Systematischer Fehler

Wie ein Vergleich der Teiltabellen zeigt, erklären diese zufälligen Fehler nicht die im vorliegenden Beispiel (Tab. A3) erhebliche systematische Diskrepanz zwischen den Mittelwerten für die beiden Aufnahmen bei 1,31 bzw. 1,97 Torr. Der Verdacht, es handele sich hierbei um eine Verletzung des Beerschen Gesetzes wurde aber durch weitere Messungen entkräftet. Vielmehr spiegelt sich in der Diskrepanz vor allem die quantitativ nicht mehr erfaßbare Unsicherheit der oben skizzierten N_A-Interpolation (Anstieg der Schwärzungskurve, zeitlicher Verlauf der Intensitätsänderung) wider. Diese Fehler wirken sich (bei vorgegebenem Absorptionskoeffizienten) um so weniger aus, je größer (mit der genannten Einschränkung der Meßbereichsüberschreitung) die Differenz der Schwärzung mit und ohne Absorber, d.h. je größer der Absorptionsdruck ist. Zur Verminderung des systematischen Fehlers werden für jedes Teilspektrum mindestens zwei Absorptionsaufnahmen ausgewertet. Die mittlere Differenz der Mittelwerte $\bar{\mu}$ wird dann im Verhältnis der Absorptionsdrucke geteilt und die einzelnen Mittelwertsgruppen werden um die so bestimmten Teilbeträge k o l l e k t i v korrigiert. Die letzte Teiltabelle in Tab. A3 enthält solche systematisch korrigierten neuen Mittelwerte, die nun ihrerseits für jede Wellenlänge fehlergewichtet gemittelt werden. Die angegebenen sehr kleinen Fehler dieser endgültigen Werte μ für die Absorptionskoeffizienten stellen die nach der Korrektur verbliebenen zufälligen mittleren Abweichungen der einzelnen Teilmittelwerte vom Endwert dar. Die in Tab. A3 fixierten Ergebnisse der einzelnen Schritte sind in Abb. A2 graphisch dargestellt.

In der Abb. A2 und ebenso in allen graphischen Darstellungen der Absorptionskoeffizienten in Kapitel 4 sind die Meßpunkte für Linien der einander überlappenden Spektren verschiedener Betriebsgase der Strahlungsquelle verschieden gekennzeichnet, da eventuelle systematische Diskrepanzen der zu verschiedenen wenn auch benachbarten Wellenlängen gehörenden Absorptionskoeffizienten wegen der Möglichkeit von Absorptionsstrukturen nicht nach obiger Methode ausgeglichen werden können und andererseits ein Maß für die verbleibenden systematischen Fehler der in dieser Arbeit vorgelegten Meßergebnisse sind. Aus den auftretenden Versetzungen folgt, daß der systematische Fehler der Ausgleichskurve i.a. kleiner als 5 % ist. Das gilt nicht für die Absorptionskoeffizienten von N_2 im

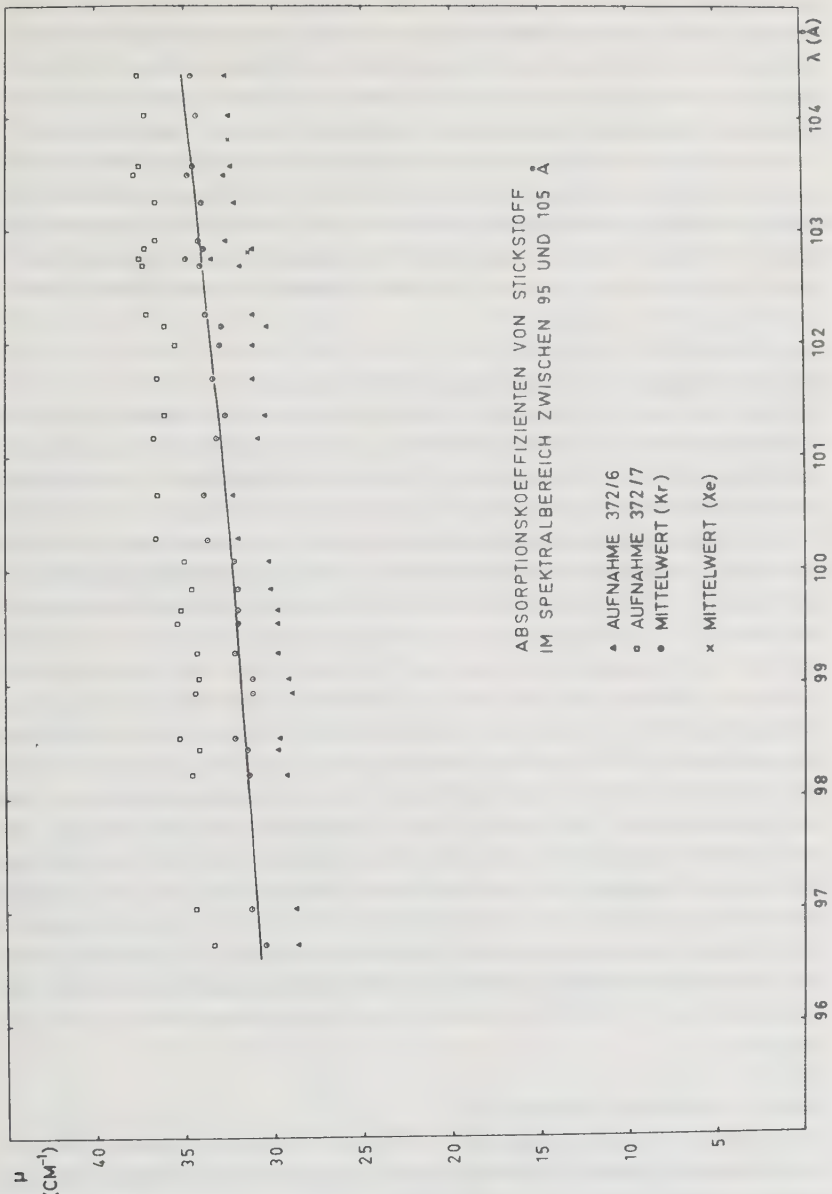

Abb. A2 Beispiel zur Prozedur der Mittelwertbildung

Spektralbereich unterhalb 75 Å. Die Linienintensitäten sind hier gering, die Intensitätsschwankungen groß. Vor allem aber ist der Absorptionskoeffizient so klein, daß die optimalen Absorptionsdrucke (bei 5 Torr) außerhalb des Meßbereichs des McLeodschen Manometers liegen und daher nicht realisiert wurden (vgl. Abschn. 2.5). Für den Spektralbereich oberhalb von 300 Å konnten die Absorptionskoeffizienten nur für die Linien 1. Ordnung bestimmt werden. Die geringere Zahl von Einzelwerten bei der Mittelung wird hinsichtlich des Meßfehlers durch die relativ hohe Konstanz der Strahlungsemission (niederer Ionisationsstufen) im langwelligen Spektralbereich kompensiert.

Druckabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten

Die bei der oben skizzierten Mittelwertbildung vorausgesetzte Druckunabhängigkeit der Koeffizienten ist für die ersten Absorptions-Resonanzen in der Nähe der $M_{IV,V}$-Kante nicht gegeben: Die Absorptionskoeffizienten für die Flanken der Resonanzen wachsen mit abnehmendem Absorptionsdruck. Ein Versagen des Beerschen Gesetzes braucht aber nicht angenommen zu werden: Eine solche Druckabhängigkeit tritt auch auf, wenn infolge mangelnden instrumentellen Auflösungsvermögens mehrere Spektrallinien mit verschiedenem Absorptionskoeffizienten bei der Messung nicht getrennt werden können und gemeinsam registriert werden. Zwar ist die instrumentelle Breite der Emissionslinien (0,04 Å) kleiner als die natürliche Breite der Absorptions-Resonanzen (0,18 Å), aber an den Flanken einer Resonanz ändert sich der Absorptionskoeffizient erheblich und die Emissionslinien liegen so dicht zusammen, daß ihnen jeweils Strahlung der Wellenlänge der Nachbarlinie beigemischt ist. Ein Einfluß des Streulichts ist ebenfalls nicht auszuschließen. Die tabellierten (Tab. A5) und graphisch dargestellten (Kap. 4,5) Absorptionskoeffizienten für die Resonanzen wurden daher vorzugsweise für Emissionslinien in 3. Ordnung (größtes Auflösungsvermögen, minimales Streulicht) und für die (bei der Forderung $\Delta\mu_1 \leq 20$ %) kleinstmöglichen Absorptionsdrucke (s.CSS68) bestimmt.

Absorptionsgas-Verunreinigung

Eine Quelle systematischer Fehler können Verunreinigungen des Absorptionsgases sein. In Frage kommen neben dem jeweiligen Betriebsgas der Strahlungsquelle im Falle der Absorptionsmessungen an Kryp-

ton die Fremdgase Xe, N_2, O_2, im Stickstoff-Fall die Edelgase (vor allem Argon). Die Ausführungen im Abschn. 2.5 zeigen jedoch, daß die Partialdrucke dieser Fremdgase weniger als 0,1 % des Absorptionsdruckes betragen. Da die Absorptionskoeffizienten dieser Gase in weiten Teilbereichen des XUV von der Größenordnung der Kr- bzw. N_2-Koeffizienten sind, dürften die zu erwartenden systematischen Fehler nur in der Größenordnung von 0,1 % liegen.
Unterhalb von 200 Å fallen allerdings Spektralbereiche sehr kleiner Kr- bzw. N_2-Koeffizienten mit Bereichen relativ starker Absorption durch die Verunreinigungen zusammen.
Keine der lokalen Besonderheiten im spektralen Verlauf der Absorptionskoeffizienten kann jedoch durch mögliche Verunreinigungen sinnvoll erklärt werden: das gilt vor allem für die Undulation des Stickstoffkontinuums unterhalb 150 Å. Im Bereich der Absorptionsmulde von Krypton liegt ein "anormales" Absorptionsmaximum von Xenon und bei 140 Å bedeutet eine Verunreinigung mit 1 % Xenon bereits 20 % zu große Absorptionskoeffizienten. LUKIRSKII et al. (LBZ64) verwendeten für ihre Absorptionsmessungen Krypton mit einer solchen Xenon-Konzentration. Ihre Werte sind jedoch im Bereich der Mulde fast doppelt so groß wie diejenigen der vorliegenden Arbeit.

Anhang IV (S. 103 bis S. 107)
Tab. A4:
Absorptionskoeffizienten von Stickstoff im Spektralbereich zwischen 50 und 500 Å.

Anhang V (S. 108 bis S. 112)
Tab. A5:
Absorptionskoeffizienten von Krypton im Spektralbereich zwischen 50 und 350 Å.

Anhang VI (S. 112)
Tab. A6:
Absorptionskoeffizienten von Krypton im Spektralbereich zwischen 400 und 520 Å.

Angegeben werden die Absorptionskoeffizienten mit dem jeweiligen mittleren Fehler der Einzelmessung (s. Anhang III), die Absorptionsquerschnitte sowie die Herkunft (Mutterion) und Wellenlänge (einschließlich Fehler) der bei den Absorptionsmessungen als Untergrund verwendeten Emissionslinien. Die angegebenen Fehler der Wellenlängen sind maximale Fehler des Mittelwertes (s. Abschn. 3.2). Eine Fehlerangabe erfolgt nur bei bisher ungenauer ausgemessenen oder unbekannten Spektrallinien (bzw. Schwerpunkten unaufgelöster Multipletts). Die Abkürzung SCHW. bedeutet: Schwerpunkt eines in höherer Ordnung aufgelösten Multipletts.

TABELLE A4
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 500 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
519,429		23,869	A VIII	604	± 15	22,5
501,07	± 0,01	24,743	A VII	611	15	22,7
479,379		25,863	A VII	613	15	22,8
475,656		26,065	A VII	608	15	22,6
462,007		26,835	A VI	621	15	23,1
457,475		27,101	A VI	622	22	23,1
436,61	0,01	28,396	A V	613	30	22,8
416,198		29,789	NE V	585	25	21,8
401,938		30,846	NE VI	578	25	21,5
401,138		30,907	NE VI	573	25	21,3
379,308		32,686	NE III	536	35	19,9
359,385		34,498	NE IV	425	10	15,8
358,721		34,562	NE IV	428	10	15,9
357,831		34,648	NE IV	428	15	15,9
297,701		41,646	A VII	293	25	10,9
294,052		42,163	A VI	315	25	11,7
260,332		47,624	A VIII	287	15	10,7
260,253		47,638	A VIII	290	12	10,8
250,940		49,406	A VII	257	20	9,6
249,886		49,615	A VII	249	20	9,3
215,245		57,599	O V	201	5	7,48
212,556		58,328	NE IV	195	10	7,3
208,899		59,349	NE IV	184	15	6,8
208,734		59,396	NE IV	187	6	6,96
208,485		59,467	NE IV	188	6	7,00
196,529	0,010	63,085	XE	152	8	5,7
192,906		64,270	O V	143	5	5,32
192,800		64,305	O V	150	7	5,6
190,565		65,059	NE IV	134	15	5,0
185,479		66,843	NE IV	129	6	4,80
184,730		67,114	NE V	131	6	4,87
184,667	0,010	67,137	XE	127	8	4,7
179,670	0,010	69,004	XE	116	8	4,3
179,400		69,108	A VIII	116	5	4,32
177,720	0,005	69,761	XE	117	8	4,4
177,273	0,005	69,937	XE	119	8	4,4
177,161		69,982	NE IV	122	7	4,5
176,007		70,440	NE IV	122	7	4,5
173,932		71,281	NE V	118	4	4,39
173,082		71,631	O VI	111	6	4,13
172,935		71,692	O VI	113	4	4,20
172,620		71,823	NE IV	115	6	4,28
172,525		71,862	NE IV	121	6	4,50
172,168		72,011	O V	115	5	4,28
167,991		73,802	O V	112	6	4,17
167,921		73,832	NE IV	109	6	4,06
167,837		73,869	NE V	109	6	4,06
167,720	0,007	73,921	NE	104	6	3,87
167,670		73,943	NE V	101	6	3,76
167,610		73,969	NE V	106	4	3,94

TABELLE A4 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 500 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
167,483		74,025	NE V	104	6	3,87
166,063	0,007	74,658	NE	103	4	3,83
164,145		75,531	NE V	99	4	3,68
164,023		75,587	NE V	100	4	3,72
161,744	0,005	76,652	XE IX	91,4	1,0	3,40
160,073		77,452	AL IV	89,3	1,7	3,32
159,175		77,889	A VIII	99	4	3,68
158,923		78,013	A VIII	96	4	3,57
154,930	0,007	80,023	XE	89,5	2,2	3,33
154,679	0,007	80,153	XE	91	4	3,39
154,511	0,005	80,240	XE	86	7	3,20
154,436	0,005	80,279	XE	83,3	2,4	3,10
152,844	0,007	81,115	XE	82	6	3,07
152,059	0,005	81,534	XE	84,4	0,3	3,14
151,753	0,005	81,699	XE	83,9	1,4	3,12
151,023	0,007	82,093	XE	82	4	3,04
150,549	0,007	82,352	XE	80,6	1,5	3,00
150,454	0,007	82,404	XE	81,6	2,5	3,04
150,10	SCHW.	82,598	O VI	82,4	2,5	3,07
150,094	0,007	82,602	XE	79,9	0,3	2,97
149,592	0,007	82,879	XE	82,1	2,3	3,05
149,366	0,007	83,004	XE	79,7	1,5	2,97
149,028	0,005	83,192	XE	80,7	0,7	3,00
148,950	0,005	83,236	XE	80,7	0,1	3,00
148,643	0,005	83,408	XE	77,8	1,8	2,89
148,357	SCHW.	83,569	XE	79,7	0,4	2,97
148,248	0,005	83,630	XE	79	3	2,92
148,014	0,005	83,762	XE	82	3	3,07
147,963	0,003	83,791	XE	78,0	0,6	2,90
147,634	SCHW.	83,978	XE	79,7	0,1	2,97
147,391	0,005	84,116	XE	77	3	2,85
146,426	0,007	84,671	XE	80,1	1,3	2,98
146,163	0,005	84,823	XE	78,9	1,4	2,94
146,118	0,005	84,849	XE	79,6	2,3	2,96
145,994	0,005	84,921	XE	76,9	0,1	2,86
145,335	0,005	85,306	XE	76,7	2,5	2,85
145,161	0,005	85,409	XE	77,2	0,8	2,87
144,785	0,005	85,630	XE	73,9	0,4	2,75
144,729	0,005	85,664	XE	74	3	2,74
144,671	0,005	85,698	XE	79	4	2,92
143,273		86,534	NE V	78	4	2,91
143,219		86,567	NE V	75	5	2,79
142,724		86,867	NE V	78	6	2,89
142,053	0,005	87,277	XE	74,1	1,4	2,76
141,552	0,005	87,586	XE	69,4	1,7	2,58
141,102	0,007	87,866	XE	73,5	1,7	2,73
139,202	0,005	89,065	XE	73	5	2,73
138,940	0,007	89,233	XE	71,0	0,3	2,64
138,630		89,432	NE VI	71	6	2,63
138,466	0,007	89,538	XE	73	4	2,72

TABELLE A4 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 500 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
138,403	0,003	89,579	A VIII	70,8	0,9	2,63
137,899	0,003	89,906	A VIII	70,2	2,0	2,61
137,784	0,007	89,981	XE	72	4	2,66
137,686	0,005	90,045	XE	72	5	2,69
137,276	0,007	90,314	XE	70,3	0,6	2,62
137,248	0,007	90,333	XE	73,4	1,3	2,73
136,726	0,007	90,678	XE	71	5	2,65
136,612	0,007	90,753	XE	68	4	2,53
136,523	0,005	90,813	XE	70	5	2,59
136,458	0,007	90,856	XE	69	3	2,57
136,411	0,007	90,887	XE	68	5	2,54
136,355	0,007	90,924	XE	69	5	2,56
136,333	0,004	90,939	NE	71,8	2,1	2,67
136,300	0,007	90,961	XE	69	3	2,57
136,217	0,007	91,017	XE	66,7	0,9	2,48
135,624	0,007	91,414	XE	67,6	0,2	2,52
135,326	SCHW.	91,616	XE	66,5	1,3	2,47
135,226	0,007	91,684	XE	69	5	2,55
135,157	0,007	91,730	XE	64	5	2,37
135,081	0,005	91,782	XE	68,2	0,6	2,54
134,995	SCHW.	91,840	XE	63,9	1,7	2,38
134,938	0,007	91,879	XE	69	4	2,55
134,861	0,007	91,932	XE	66	7	2,5
134,324	0,007	92,299	XE	67	4	2,50
134,251	0,007	92,349	XE	64	3	2,39
134,200	0,007	92,385	XE	67,5	2,1	2,51
134,136	0,005	92,429	XE	69	5	2,56
134,103	0,005	92,451	XE	67	4	2,49
134,048	0,007	92,489	XE	65,4	0,6	2,43
133,666	0,007	92,754	XE	65,2	1,1	2,43
133,436	0,007	92,913	XE	66	5	2,46
133,363	0,007	92,964	XE	64	3	2,37
133,257	0,007	93,038	XE	64,2	2,3	2,39
132,993	0,007	93,223	XE	66,8	1,9	2,49
132,942	0,007	93,259	XE	68,6	1,4	2,55
132,732	0,005	93,406	XE	65	5	2,41
132,582	0,005	93,512	XE	62	3	2,31
131,730	SCHW.	94,117	XE	63	4	2,36
131,525	0,007	94,263	XE	64	4	2,37
129,068	0,007	96,058	XE	63,4	1,9	2,36
127,635	0,007	97,136	XE	61	3	2,28
126,404	0,007	98,082	XE	60	5	2,22
125,435	0,007	98,840	KR	56	5	2,08
124,821	0,005	99,326	KR	59	5	2,20
123,251	0,007	100,591	XE	56	5	2,08
122,693	0,007	101,049	XE	54,8	2,2	2,04
122,686		101,055	NE VI	55	5	2,04
121,591	0,005	101,965	KR	50	5	1,86
121,520		102,024	NE V	57	5	2,11
120,140	0,007	103,196	XE	47,1	1,3	1,75

TABELLE A4 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 500 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
117,715	0,004	105,322	KR IX	46,9	2,4	1,75
116,556	0,010	106,369	XE	45,8	2,0	1,70
115,742	0,004	107,118	KR IX	46,4	1,4	1,73
115,673	0,005	107,181	XE	45,2	0,6	1,68
114,951	0,004	107,855	KR IX	46,1	1,4	1,72
114,896	0,005	107,906	XE	44,7	1,6	1,66
114,323	0,005	108,447	XE	43,5	1,2	1,62
113,447	0,007	109,285	XE	41,7	1,2	1,55
113,035	0,005	109,683	XE	42,5	1,6	1,58
112,727	0,007	109,983	XE	42	4	1,57
112,069	0,005	110,628	XE	41,4	1,4	1,54
111,970	0,007	110,726	XE	41,2	2,3	1,53
111,799	0,005	110,895	XE	40,9	2,2	1,52
111,719	0,007	110,975	XE	40,5	2,4	1,51
111,637	0,005	111,056	XE	40,6	1,9	1,51
111,450	0,005	111,243	XE	41,2	1,4	1,53
111,400	0,005	111,293	XE	41,6	1,0	1,55
111,132	0,005	111,561	XE	39,7	1,5	1,48
110,101	0,005	112,606	XE	40,6	1,9	1,51
109,660	0,007	113,059	XE	37,4	2,2	1,39
108,977	0,005	113,767	XE	39,4	1,8	1,47
104,378	0,003	118,780	KR	34,6	0,1	1,29
104,028	0,003	119,179	KR	34,3	0,2	1,28
103,815	0,007	119,424	XE	32,5	0,4	1,21
103,578	0,003	119,697	KR X	34,5	0,1	1,28
103,499	0,005	119,789	KR	34,8	0	1,29
103,256	0,002	120,071	KR X	34,0	0,4	1,27
102,919	0,002	120,464	KR	34,2	0,8	1,27
102,846	0,002	120,549	KR X	33,9	0,6	1,26
102,816	0,007	120,584	XE	31,4	1,2	1,17
102,757	0,003	120,654	KR	34,9	0,7	1,30
102,694	0,002	120,728	KR	34,1	0,3	1,27
102,264	0,004	121,235	KR X	33,8	0,6	1,26
102,160	0,002	121,359	KR X	32,9	0,5	1,22
101,994	0,002	121,556	KR	33,0	0,4	1,23
101,70	SCHW.	121,908	KR	33,4	0,2	1,24
101,377	0,002	122,296	KR X	32,7	0,4	1,22
101,173	0,002	122,543	KR X	33,2	0,6	1,24
100,671	SCHW.	123,154	KR	33,9	0,6	1,26
100,274	0,002	123,641	KR X	33,7	0,2	1,25
100,089	0,003	123,870	KR X	32,2	0,2	1,20
99,845	0,005	124,172	KR X	32,0	0,4	1,19
99,661	0,002	124,402	KR X	32,0	0,3	1,19
99,543	0,003	124,549	KR X	32,0	0,4	1,19
99,28	SCHW.	124,879	KR	32,2	0,9	1,20
99,054	0,003	125,164	KR X	31,2	0	1,16
98,927	0,003	125,325	KR	31,2	0,3	1,16
98,530	0,002	125,830	KR	32,2	0,3	1,20
98,429	0,002	125,959	KR	31,5	0,4	1,17
98,206	0,003	126,245	KR	31,4	0,2	1,17

TABELLE A4 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON STICKSTOFF
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 500 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
97,029	0,003	127,776	KR	31,3	0,3	1,16
96,708	0,002	128,200	KR	30,5	0,2	1,13
91,775	0,003	135,091	KR	28,6	0,2	1,06
90,362	0,010	137,204	KR	27,1	1,0	1,01
89,905	0,007	137,901	KR	27,5	1,0	1,02
88,305	0,007	140,400	KR	26,1	0,7	0,97
87,444	0,003	141,782	KR	24,6	1,5	0,92
76,297	0,003	162,497	KR IX	18,1	0,6	0,67
75,456	0,003	164,308	KR IX	16,3	0,7	0,61
75,303	0,004	164,642	KR	16,5	0,9	0,61
66,474	0,005	186,509	KR	13,8	1,1	0,51
66,389	0,003	186,748	KR	14,8	1,0	0,55
66,113	0,005	187,527	KR	13,3	0,7	0,49
65,919	0,005	188,079	KR	14,4	0,8	0,54
65,380	0,005	189,630	KR	13,4	0,7	0,50
60,949	0,010	203,416	KR	14,0	1,1	0,52
56,86	SCHW.	218,044	KR	13,0	1,1	0,48
56,570	0,010	219,162	KR	11,9	1,1	0,44
49,180		252,094	A IX	8,4	1,6	0,31
48,730		254,422	A IX	8,2	1,6	0,31

TABELLE A5
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
358,721		34,562	NE IV	276	15	10,3
358,472		34,586	NE IV	256	15	9,5
357,955		34,636	NE IV	261	15	9,7
357,831		34,648	NE IV	266	15	9,9
297,701		41,646	A VII	103	5	3,83
294,052		42,163	A VI	100	6	3,72
260,332		47,624	A VIII	56	5	2,08
260,253		47,638	A VIII	52	4	1,93
252,564		49,089	O IV	44	4	1,64
249,886		49,615	A VII	41	4	1,51
238,573		51,967	O IV	33,4	1,4	1,24
225,554	0,010	54,967	XE	27,3	1,4	1,02
221,850	0,010	55,885	XE	27,9	1,0	1,04
220,946		56,113	A VI	25	3	0,93
220,352		56,265	O V	24	3	0,89
217,29	0,010	57,057	A VII	24	3	0,89
215,245		57,599	O V	23,5	2,0	0,87
212,556		58,328	NE IV	21,8	1,2	0,81
208,899		59,349	NE IV	20,3	2,0	0,76
208,734		59,396	NE IV	19,1	1,2	0,71
208,485		59,467	NE IV	19,1	1,2	0,71
203,890		60,807	O V	19,3	2,0	0,72
192,906		64,270	O V	18,4	1,9	0,68
192,800		64,305	O V	17,5	0,5	0,65
190,565		65,059	NE IV	18,5	2,0	0,69
185,479		66,843	NE IV	16,0	1,2	0,60
184,730		67,114	NE V	15,8	1,2	0,59
177,720	0,005	69,761	XE	16,4	0,5	0,61
177,273	0,005	69,937	XE	16,6	0,4	0,62
177,161		69,982	NE IV	15,1	0,9	0,56
176,007		70,440	NE IV	15,6	0,9	0,58
172,168		72,011	O V	15,7	1,2	0,58
167,991		73,802	O V	15,8	1,2	0,59
167,921		73,832	NE IV	14,8	1,2	0,55
167,720	0,007	73,921	NE	14,1	1,2	0,52
167,670		73,943	NE V	15,0	1,2	0,56
167,610		73,969	NE V	16,0	1,2	0,60
167,483		74,025	NE V	15,8	1,2	0,59
164,145		75,531	NE V	16,8	1,3	0,63
164,023		75,587	NE V	16,2	1,3	0,60
161,744	0,005	76,652	XE IX	16,4	1,6	0,61
160,073		77,452	AL IV	15,8	0,4	0,59
159,553	0,005	77,705	XE	15,8	0,3	0,59
157,808	0,007	78,564	XE	16,0	0,2	0,60
154,930	0,007	80,023	XE	15,9	1,0	0,59
154,679	0,007	80,153	XE	14,7	1,2	0,55
154,511	0,005	80,240	XE	15,1	1,0	0,56
154,436	0,005	80,279	XE	15,4	1,7	0,57
152,844	0,007	81,115	XE	16,3	0,6	0,61
152,059	0,005	81,534	XE	16,2	0,2	0,60

TABELLE A5 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
151,753	0,005	81,699	XE	16,4	0,3	0,61
151,023	0,007	82,093	XE	15,9	0,7	0,59
150,549	0,007	82,352	XE	16,2	0,9	0,60
150,454	0,007	82,404	XE	15,4	1,0	0,57
150,094	0,007	82,602	XE	16,0	0,7	0,60
149,592	0,007	82,879	XE	15,9	0,4	0,59
149,366	0,007	83,004	XE	16,4	1,0	0,61
149,028	0,005	83,192	XE	16,3	0,5	0,61
148,950	0,005	83,236	XE	15,8	0,2	0,59
148,643	0,005	83,408	XE	16,2	0,5	0,60
148,357	SCHW.	83,569	XE	16,1	0,4	0,60
148,248	0,005	83,630	XE	15,3	1,1	0,57
148,014	0,005	83,762	XE	16,0	0,1	0,60
147,634	SCHW.	83,978	XE	16,0	0,5	0,60
147,391	0,005	84,116	XE	15,1	0,8	0,56
146,426	0,007	84,671	XE	15,6	0,9	0,58
146,163	0,005	84,823	XE	15,8	0,8	0,59
146,118	0,005	84,849	XE	15,4	0,6	0,57
145,994	0,005	84,921	XE	15,7	0,4	0,58
145,335	0,005	85,306	XE	14,9	1,0	0,55
145,161	0,005	85,409	XE	15,6	0,5	0,58
144,785	0,005	85,630	XE	15,5	0,8	0,58
144,729	0,005	85,664	XE	15,6	0,3	0,58
144,671	0,005	85,698	XE	15,2	0,7	0,57
143,625	0,007	86,322	XE	15,7	0,6	0,58
143,494	0,007	86,401	XE	15,1	1,6	0,56
143,273		86,534	NE V	15,0	2,0	0,56
143,219		86,567	NE V	14,6	1,3	0,54
142,724		86,867	NE V	15,0	2,0	0,56
142,053	0,005	87,277	XE	15,2	0,4	0,57
141,552	0,005	87,586	XE	16,4	0,9	0,61
141,102	0,007	87,866	XE	16,6	1,3	0,62
139,202	0,005	89,065	XE	15,6	0,5	0,58
138,940	0,007	89,233	XE	16,8	0,6	0,63
138,630		89,432	NE VI	16,8	1,2	0,63
138,466	0,007	89,538	XE	16,7	0,4	0,62
137,784	0,007	89,981	XE	17,3	1,1	0,64
137,686	0,005	90,045	XE	16,9	0,6	0,63
137,276	0,007	90,314	XE	17,1	0,8	0,64
137,248	0,007	90,333	XE	16,9	0,8	0,63
136,726	0,007	90,678	XE	17,4	0,3	0,65
136,612	0,007	90,753	XE	17,6	1,0	0,65
136,523	0,005	90,813	XE	18,4	0,3	0,68
136,458	0,007	90,856	XE	18,8	0,6	0,70
136,411	0,007	90,887	XE	20,7	0,2	0,77
136,355	0,007	90,924	XE	21,8	0,5	0,81
136,333	0,004	90,939	NE	23,1	1,2	0,86
136,300	0,007	90,961	XE	26,0	1,0	0,97
136,217	0,007	91,017	XE	27,1	0,9	1,01
136,078	0,007	91,110	XE	62,0	2,5	2,31

TABELLE A5 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
136,014	0,007	91,152	XE	112	11	4,2
135,973	0,007	91,180	XE	198	30	7,4
135,876	0,007	91,245	XE	137	25	5,1
135,722	0,007	91,348	XE	37,7	2,1	1,40
135,624	0,007	91,414	XE	23,4	0,9	0,87
135,541	0,007	91,470	XE	24,0	1,4	0,89
135,403	0,007	91,564	XE	22,9	1,9	0,85
135,326	SCHW.	91,616	XE	19,3	2,2	0,72
135,226	0,007	91,684	XE	18,2	0,8	0,68
135,157	0,007	91,730	XE	18,0	0,4	0,67
135,081	0,005	91,782	XE	18,2	0,6	0,68
135,001	0,007	91,836	XE	18,8	0,6	0,70
134,938	0,007	91,879	XE	18,5	1,0	0,69
134,861	0,007	91,932	XE	19,3	1,0	0,72
134,758	0,007	92,002	XE	19,5	2,4	0,73
134,687	0,007	92,050	XE	19,9	1,3	0,74
134,593	0,007	92,115	XE	23,3	1,5	0,87
134,437	0,007	92,222	XE	27,3	2,0	1,02
134,324	0,007	92,299	XE	36,2	1,1	1,35
134,251	0,007	92,349	XE	58	4	2,17
134,200	0,007	92,385	XE	103	5	3,83
134,136	0,005	92,429	XE	137	30	5,1
134,103	0,005	92,451	XE	113	14	4,2
134,048	0,007	92,489	XE	78	6	2,90
133,970	0,010	92,543	XE	101	15	3,8
133,944	0,010	92,561	XE	98	6	3,65
133,831	0,007	92,639	XE	48	9	1,8
133,666	0,007	92,754	XE	20,6	2,5	0,77
133,436	0,007	92,913	XE	21,8	1,9	0,81
133,363	0,007	92,964	XE	24,0	2,2	0,89
133,257	0,007	93,038	XE	45,8	1,5	1,70
133,089	0,007	93,156	XE	28,2	1,0	1,05
132,993	0,007	93,223	XE	25,0	1,8	0,93
132,942	0,007	93,259	XE	27,1	2,5	1,01
132,796	0,007	93,361	XE	29,6	0,5	1,10
132,755	0,007	93,390	XE	30,3	1,6	1,13
132,732	0,005	93,406	XE	30,1	2,5	1,12
132,670	0,007	93,450	XE	32,0	1,1	1,19
132,582	0,005	93,512	XE	30,3	1,0	1,13
132,534	0,007	93,546	XE	30,3	1,6	1,13
132,485	0,007	93,580	XE	31,2	0,2	1,16
132,316	0,007	93,700	XE	35,9	2,1	1,34
132,234	0,007	93,758	XE	45	5	1,66
132,077	0,007	93,869	XE	38	5	1,41
131,988	0,007	93,933	XE	36	3	1,35
131,936	0,007	93,970	XE	34,0	2,1	1,27
131,878	0,007	94,011	XE	31,7	0,2	1,18
131,829	0,007	94,046	XE	31,4	1,6	1,17
131,730	SCHW.	94,117	XE	32,0	0,8	1,19
131,610	0,010	94,203	XE	31	3	1,16

TABELLE A5 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
131,525	0,007	94,263	XE	38,6	1,4	1,44
131,405	0,007	94,350	XE	37	5	1,36
131,292	0,007	94,431	XE	34	6	1,27
131,162	0,010	94,524	XE	37	6	1,37
131,061	0,007	94,597	XE	36,5	1,9	1,36
130,900	0,007	94,714	XE	40	5	1,50
130,728	0,007	94,838	XE	37,3	1,0	1,39
130,445	0,007	95,044	XE	36,4	2,5	1,35
129,068	0,007	96,058	XE	35,6	1,5	1,32
127,635	0,007	97,136	XE	35,6	1,5	1,32
126,404	0,007	98,082	XE	34,9	2,0	1,30
125,435	0,007	98,840	KR	34	3	1,25
124,821	0,005	99,326	KR	37	3	1,39
124,757	0,005	99,377	KR	35	3	1,28
123,251	0,007	100,591	XE	37,4	2,5	1,39
122,693	0,007	101,049	XE	37,9	2,3	1,41
122,686		101,055	NE VI	35,8	2,0	1,33
122,520		101,192	NE V	37,0	2,0	1,38
121,591	0,005	101,965	KR	37,4	2,5	1,39
121,185	0,004	102,306	NE	37,0	2,0	1,38
120,140	0,007	103,196	XE	39,7	0,9	1,48
119,452	0,005	103,791	KR	41,1	2,5	1,53
117,715	0,004	105,322	KR IX	45	5	1,66
116,556	0,010	106,369	XE	43,7	0,7	1,63
115,673	0,005	107,181	XE	45,1	0,5	1,68
114,951	0,004	107,855	KR IX	47,5	2,3	1,77
114,896	0,005	107,906	XE	46,9	0,6	1,75
114,323	0,005	108,447	XE	49,2	1,0	1,83
113,447	0,007	109,285	XE	50,8	1,2	1,89
113,322	0,007	109,405	XE	48,5	2,2	1,80
113,035	0,005	109,683	XE	52,9	2,5	1,97
112,727	0,007	109,983	XE	51,2	1,6	1,91
112,069	0,005	110,628	XE	50	4	1,86
111,970	0,007	110,726	XE	50	3	1,85
111,799	0,005	110,895	XE	49,0	2,2	1,82
111,719	0,007	110,975	XE	48,4	2,5	1,80
111,637	0,005	111,056	XE	49,7	1,6	1,85
111,450	0,005	111,243	XE	50,5	0,5	1,88
111,400	0,005	111,293	XE	49,1	2,2	1,83
111,132	0,005	111,561	XE	52,9	1,0	1,97
110,101	0,005	112,606	XE	51,4	2,1	1,91
109,660	0,007	113,059	XE	50,7	2,1	1,89
108,977	0,005	113,767	XE	55,8	2,1	2,08
106,393	0,005	116,530	KR	57	5	2,12
104,378	0,003	118,780	KR	71,7	2,5	2,67
104,028	0,003	119,179	KR	72,4	2,4	2,69
103,815	0,007	119,424	XE	65	4	2,40
103,578	0,003	119,697	KR X	71,6	1,3	2,66
103,499	0,005	119,789	KR	72	4	2,67
103,256	0,002	120,071	KR X	74,2	0,8	2,76

TABELLE A5 (FORTSETZUNG)
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 50 UND 350 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
102,919	0,002	120,464	KR	72,3	0,8	2,69
102,846	0,002	120,549	KR X	71,1	0,6	2,65
102,816	0,007	120,584	XE	68	6	2,51
102,757	0,003	120,654	KR	71	8	2,6
102,694	0,002	120,728	KR	71	5	2,62
102,264	0,004	121,235	KR X	76,0	0,9	2,83
102,160	0,002	121,359	KR X	74,1	0,5	2,76
101,994	0,002	121,556	KR	75,3	1,8	2,80
101,70	SCHW.	121,908	KR	77,6	2,5	2,89
101,377	0,002	122,296	KR X	76,0	2,4	2,83
101,173	0,002	122,543	KR X	78,3	1,5	2,91
100,671	SCHW.	123,154	KR	78,2	1,7	2,91
100,274	0,002	123,641	KR X	80	4	2,96
100,089	0,003	123,870	KR X	78	3	2,89
99,845	0,005	124,172	KR X	80,5	1,7	3,00
99,661	0,002	124,402	KR X	81,5	1,0	3,03
99,543	0,003	124,549	KR X	80,8	0,7	3,01
99,28	SCHW.	124,879	KR	84	4	3,12
99,054	0,003	125,164	KR X	85	4	3,16
98,927	0,003	125,325	KR	82,0	2,5	3,05
98,530	0,002	125,830	KR	82,9	0,5	3,08
98,429	0,002	125,959	KR	81,6	0,5	3,04
98,206	0,003	126,245	KR	83	5	3,10
97,029	0,003	127,776	KR	87	6	3,24
96,708	0,002	128,200	KR	91,1	2,5	3,39
91,775	0,003	135,091	KR	97	8	3,6
89,905	0,007	137,901	KR	107	8	4,0
87,444	0,003	141,782	KR	110,5	2,0	4,11
76,297	0,003	162,497	KR IX	133	5	4,95
75,456	0,003	164,308	KR IX	130,7	2,0	4,86
75,303	0,004	164,642	KR	130	3	4,84
66,474	0,005	186,509	KR	135	6	5,02
66,113	0,005	187,527	KR	134	6	4,99
65,380	0,005	189,629	KR	129	10	4,80
56,86	SCHW.	218,046	KR	109	10	4,06
56,570	0,010	219,164	KR	114	10	4,24
49,180		252,094	A IX	131	5	4,87
48,730		254,422	A IX	128	5	4,76

TABELLE A6
ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN VON KRYPTON
IM SPEKTRALBEREICH ZWISCHEN 400 UND 520 A

WELLENLAENGE [A]		ENERGIE [EV]	ION	KOEFFIZIENT [1/CM]		QUERSCHNITT [MB]
519,429		23,869	A VIII	806	20	30,0
501,07	0,01	24,743	A VII	770	20	28,6
479,379		25,863	A VII	717	20	26,7
462,007		26,835	A VI	649	20	24,1
436,61	0,01	28,396	A V	556	20	18,4
401,938		30,846	NE VI	405	15	15,1
401,138		30,907	NE VI	403	15	15,0
399,820		31,009	NE VI	389	15	14,5

Anhang VII Umrechnungsbeziehungen

Im folgenden sind die in vorliegender Arbeit verwendeten Faktoren zur Umrechnung zwischen den verschiedenen äquivalenten Absorptionsgrößen zusammengestellt.

$\sigma = \mu/n_o = 3{,}717 \cdot 10^{-20} \mu$

1 barn = 10^{-24} cm^2	
1 Mb = 10^{-18} cm^2	
1 Bohr^2 = 28,00 Mb	

μ = Absorptionskoeffizient, $[\mu] = cm^{-1}$

σ = Absorptionsquerschnitt, $[\sigma] = cm^2$

$n_o = L/V_M$ = Zahl der Moleküle bzw. Atome pro Volumeneinheit

L = Loschmidtsche Zahl = $6{,}024 \cdot 10^{23}$/Mol

V_M = Molvolumen für Kr: 22382 cm^3/Mol, für N_2: 22405 cm^3/Mol

$\sigma = \rho\mu_m/n_o = 3{,}717 \cdot 10^{-20} \rho\mu_m$

μ_m = Massenabsorptionskoeffizient, $[\mu_m] = cm^2 g^{-1}$

ρ = Normdichte (0°C, 760 Torr)
für Kr: $3{,}744 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3, für N_2: $1{,}25046 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3

$\sigma = \frac{\pi e^2 h}{mc} \cdot \frac{df}{dE} = (1{,}098 \cdot 10^{-16}\ cm^2\ eV)\ \frac{df}{dE} = (8{,}071 \cdot 10^{-18}\ Ry\ cm^2)\ \frac{df}{dE}$

f = Kontinuums-Oszillatorenstärke

E = Photoneenergie, $[E]$ = eV bzw. Ry

$\frac{df}{dE}$ = differentielle Oszillatorenstärke, $\left[\frac{df}{dE}\right] = eV^{-1}$ bzw. Ry^{-1}

$e = 4{,}8029 \cdot 10^{-10} g^{1/2} cm^{3/2} s^{-1}$

$m = 9{,}1085 \cdot 10^{-28} g$

$c = 2{,}9979 \cdot 10^{10} cm\ s^{-1}$

$h = 6{,}6253 \cdot 10^{-27} g\ cm^2 s^3$

$\sigma = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot \frac{df}{d\nu} = (2{,}655 \cdot 10^{-2} cm^2 s^{-1})\ \frac{df}{d\nu}$

ν = Strahlungsfrequenz, $[\nu] = s^{-1}$, $\left[\frac{df}{d\nu}\right] = s$

$\sigma = \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot \frac{df}{d\tilde{\nu}} = (8{,}857 \cdot 10^{-13} cm)\ \frac{df}{d\tilde{\nu}}$

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl, $[\tilde{\nu}] = cm^{-1}$, $\left[\frac{df}{d\tilde{\nu}}\right] = cm$

$\sigma = \left| -\frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot \lambda^2 \cdot \frac{df}{d\lambda} \right| = (8{,}857 \cdot 10^{-21}\ Å^{-1} cm^2) \cdot \lambda^2 \cdot \frac{df}{d\lambda}$

λ = Wellenlänge, $[\lambda] = Å$, $\left[\frac{df}{d\lambda}\right] = Å^{-1}$

Die Absorptionsgrößen werden angegeben als Funktion der Wellenlänge λ (in Å), Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}), Strahlungsfrequenz ν (in s^{-1}), Photonenenergie E (in eV) oder Energie ε (in Ry) bzw. Geschwindigkeit v (in a.E.) der ejizierten Elektronen. Die Umrechnungsbeziehungen sind: $E = 12398{,}1\ \lambda^{-1}$; $\tilde{\nu} = 10^8\ \lambda^{-1}$; 1Ry = 13,6049 eV; 2Ry = 1 a.E. = 1Hartree = 27,2097 eV sowie $v^2 = \varepsilon$.

Lebenslauf

Name: Jobst Dieter Brombach

Geburtstag, -ort: 27. 10. 1938, Schwerin i. M.

Mai 1956 Reifeprüfung in Schwerin (Note: „sehr gut")

Juli 1957 Anerkennung des Reifezeugnisses in West-Berlin

Nov. 1957 Immatrikulation an der FU Berlin

Juni 1960 Diplom-Vorprüfung in Physik (Note: „gut")

Juni 1962 Beginn der Diplomarbeit (ohne formalen Abschluß)

Okt. 1965 Beginn der experimentellen Arbeit für die vorliegende Dissertation

Vorliegende Arbeit wurde am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. H. Lassen begonnen. Der Verfasser dankt Herrn Prof. Lassen und Herrn Prof. Dr. E. Matthias für die Möglichkeit, diese Arbeit an ihrem Institut auszuführen, für ihr stetes Interesse und für die Übernahme der Referate.

Herrn Dr. E. Schönheit und Herrn Dipl.-Phys. D. Herold sei für ihre starke Anteilnahme am Fortgang der Arbeit besonders gedankt.

Druck: W. Hilke KG, Berlin 30, Motzstr. 64